



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

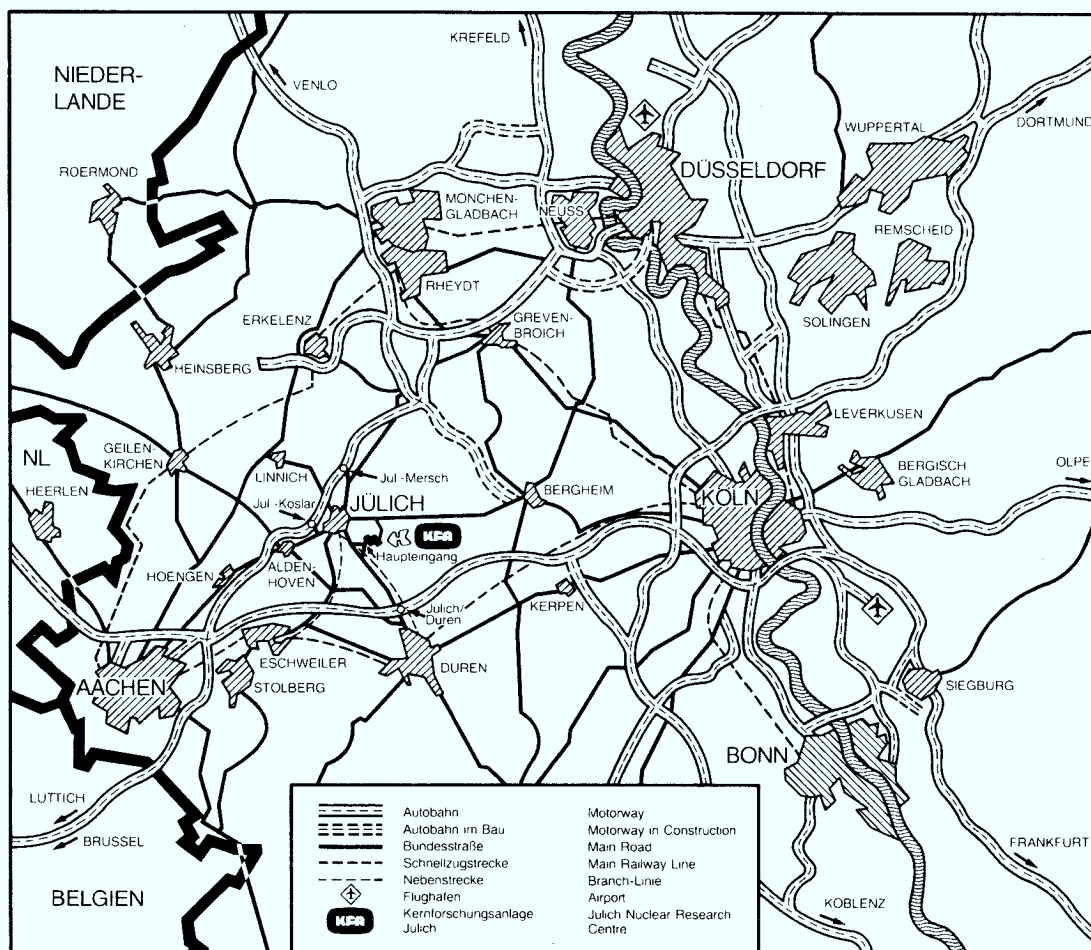
Institut für Plasmaphysik
Association EURATOM-KFA

**Bestimmung der Eintritts- und
Freisetzungsratenkonstanten und der
Diffusionskonstanten von Wasserstoff
und Deuterium für Inconel 600
durch Permeationsmessungen und
Recyclingbeobachtungen an TEXTOR**

von

Elena Rota

Jül-2041
Februar 1986
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2041

Institut für Plasmaphysik, Association EURATOM-KFA Jül – 2041

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

**Bestimmung der Eintritts- und
Freisetzungsratenkonstanten und der
Diffusionskonstanten von Wasserstoff
und Deuterium für Inconel 600
durch Permeationsmessungen und
Recyclingbeobachtungen an TEXTOR**

von

Elena Rota

D 10 (Diss. Uni. Düsseldorf)

ZUSAMMENFASSUNG

Ziel der Arbeit war die Bestimmung von Materialkonstanten für Inconel 600, die den aus der Wechselwirkung zwischen Wasserstoff in der Gasphase und in metallischen Wänden resultierenden Austauschprozeß charakterisieren. Das Studium solcher Austauschvorgänge ist für die gegenwärtigen Tokamaks und künftigen Fusionsmaschinen von Bedeutung, weil während einer Entladung der Wasserstoff aus dem Plasma mehrfach die innere Metallwand erreicht und von ihr reemittiert wird. Inconel 600 ist ein typischer Vertreter der als Wandmaterial häufig benutzten Ni-Basis-Legierungen.

Die den Austausch phänomenologisch beschreibenden Konstanten sind im Rahmen eines Permeationsmodells als Eintritts- und Austrittsratenkonstanten $2\sigma k_s$ bzw. $2\sigma k_r$ definiert. Das Verhalten des Wasserstoffs im Volumen wird beschrieben durch die Diffusionskonstante D und die Löslichkeit K_s . Neben der Bestimmung dieser Konstanten war es daher ein weiteres Ziel dieser Arbeit, die Gültigkeit des Permeationsmodells auch für Inconel 600 nachzuweisen.

Um diese Ziele zu erreichen, wurden Laborexperimente durchgeführt. Der größte Teil der Experimente bestand in der Beobachtung des stationären und instationären Permeationsflusses von Wasserstoff (H_2 und D_2) durch eine aus Inconel 600 bestehende Membran. Da eine solche Membran hinsichtlich ihrer Oberflächeneigenschaften unsymmetrisch sein kann, wurde versucht, die Unsymmetrie zu bestimmen und sie im Rahmen eines für diesen Fall erweiterten Modells zu verstehen. Zu diesem Zwecke bot die Meßapparatur die Möglichkeit, die Richtung der Permeation in einfacher Weise umzukehren. Ein weiterer Teil der Experimente war die Beobachtung der Wasserstofffreisetzung auf der Primärseite der Membran bei einer Beaufschlagung mit atomarem Wasserstoff. Dies läßt die Bestimmung der Recyclingkonstanten $R_c = D/2\sigma k_r$ zu. Die Methode läßt sich auch in einem Tokamak ausführen und wurde erstmalig in TEXTOR angewandt.

Wichtige Voraussetzung für die zum Teil lange dauernden Versuche war eine definierte Vorbehandlung der inneren metallischen Oberflächen der Permeationsapparatur, um die Vergleichbarkeit und die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse sicherzustellen. Hierzu wurden die Oberflächen im Permeationsbereich bei höheren Temperaturen ($\approx 400^\circ\text{C}$) mit atomarem Wasserstoff beaufschlagt und die oberflächennahen Verunreinigungen, wie Kohlenstoff und Sauerstoff, in Form von Wasser, Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxiden entfernt. Die übrige Apparatur wurde bei einer Temperatur von $T=200^\circ\text{C}$ ausgeheizt und mit molekularem Wasserstoff gespült. Auf diese Weise wurden die Partialdrucke der Verunreinigungen soweit erniedrigt, so daß z.B. der Wasserpartialdruck während eines Permeationsexperimentes unter z.B. 10^{-11} mbar lag und die Wasserstoffpermeation nur noch unwesentlich beeinflußt wurde.

Im Temperaturbereich $150-400^\circ\text{C}$ für Wasserstoff, $300-400^\circ\text{C}$ für Deuterium wurden folgende Konstanten bestimmt:

Größe	Einheiten	H ₂	D ₂
DK_s	Atome/cm s mbar ^{1/2}	$1.9 \times 10^{16} \exp(-13.4/RT)$	$1.3 \times 10^{16} \exp(-13.4/RT)$
D	cm ² /s	$1.7 \times 10^{-2} \exp(-12.1/RT)$	$1.4 \times 10^{-2} \exp(-12.1/RT)$
$(2\sigma_k)_s$	Atome/cm ² s mbar	$4.0 \times 10^{17} \exp(-12.9/RT)$	$2.3 \times 10^{17} \exp(-12.9/RT)$

Hieraus ergaben sich durch Kombination der Terme

Größe	Einheiten	H ₂	D ₂
K_s	Atome/cm ³ mbar ^{1/2}	$1.1 \times 10^{18} \exp(-1.3/RT)$	$9.6 \times 10^{17} \exp(-1.3/RT)$
$(2\sigma_k)_r$	cm ⁴ /Atome s	$3.3 \times 10^{19} \exp(-10.3/RT)$	$2.5 \times 10^{19} \exp(-10.3/RT)$
$D/(2\sigma_k)_r$	Atome/cm ²	$5.2 \times 10^{16} \exp(-1.8/RT)$	$5.5 \times 10^{16} \exp(-1.8/RT)$

Obwohl die systematischen Fehler bei den gemessenen Größen zum Teil hoch sind (Beispiel $2\sigma_k_s: \approx 20\%$, D: 10%) und damit den Vorfaktor beeinflussen, bleiben die statistischen Unsicherheiten und damit der Fehler in den Aktivierungsenergien in der Regel unter 10%. Die zahlreiche Einzelmessungen

von $2\sigma_k$ bei verschiedenen Temperaturen der Membran und mit verschiedenen Methoden sind mit den obigen Beziehungen gut verträglich. K_s wurde nicht getrennt bestimmt.

Die unterschiedlichen Ergebnisse bei den Messungen mit verschiedenen Wasserstoffisotopen zeigen die Isotopenabhängigkeit der Konstanten. Die beobachtete Permeationskonstante DK_s für Deuterium liegt um einen Faktor 1.45 niedriger als die für H_2 . Dieser Faktor entspricht etwa der Wurzel aus dem Verhältnis der Massen der beiden Isotope (1.41). Ein etwas größerer Faktor (1.74) ergibt sich aus den Eintrittsratenkonstanten $2\sigma_k$ der beiden Isotope. Auch die Ergebnisse für die Diffusionskonstanten D deuten auf einen Isotopeneffekt hin. Hierbei ist der Faktor 1.26.

Die beobachteten Werte für die Permeationskonstante DK_s für einfachen Wasserstoff stimmen mit denen anderer Autoren /LeClaire83, Tanabe84/ überein, die diese an Inconel 600 gewonnen haben. Für die Diffusionskonstante D gibt es weniger Vergleichsmaterial. Die Übereinstimmung mit den Werten für einfachen Wasserstoff ist jedoch ebenfalls gut /Robertson77/; eine Ausnahme bildet lediglich die von Tanabe /Tanabe84/ angegebene niedrigere Aktivierungsenergie.

Die experimentellen Beobachtungen bestätigen das Permeationsmodell, indem sie das vorausgesagte Verhalten für die Permeationsflußdichte ϕ_p verifizieren. Insbesondere wurde der erwartete Übergang in der Proportionalität der stationären Permeationsflußdichte zu der Wurzel aus dem Moleküldruck P in eine lineare Abhängigkeit gefunden, wenn P kleiner als $\approx 10^{-2}$ mbar bei ($T_M = 400^\circ\text{C}$) wird. Das Zeitverhalten wurde ebenfalls bestätigt. Die gleichen Ergebnisse wurden früher schon an α -Fe, ST60 und SS 1.4321 erzielt. Die Bestätigung der Gültigkeit des Modells auch für Inconel 600 ermöglicht nunmehr rechnerisch Voraussagen des Recyclingverhaltens der ersten Wand in Tokamaks mit Inconel-Wänden.

Darüber hinaus wurden die für eine unsymmetrische Membran erwarteten Ergebnisse erstmalig bestätigt. Die Unsymmetrie beruhte in unserem Fall auf einer unterschiedlich starken Veränderung der Oberflächeneigenschaften

infolge einer Kontamination mit Wolfram. Sie kann aber auch ganz gezielt geändert werden, um z.B. die katalytische Wirkung einer mit Molekülen belegten Oberfläche auf die Permeation /Banno-Thesis/ oder die Permeation durch mehrschichtige Membranen /Metzger85,Schmayda84/ zu untersuchen.

Die Bestimmung der Eintrittsratenkonstanten $2\sigma k_s$ bzw. der Freisetzungsratenkonstanten $2\sigma k_r$ ergab, daß sie nach der Kontamination um etwa einen Faktor 10 erhöht waren. Die getrennte Bestimmung der Konstanten $(2\sigma k_r)_1$ und $(2\sigma k_r)_2$ aus der Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der Permeationsflußdichte unter molekularer Beaufschlagung ergab für den Unsymmetriefaktor $b=(2\sigma k_r)_1/(2\sigma k_r)_2$ den Wert von 2.2.

Die Ergebnisse aus den in beiden Richtungen durchgeführten Permeationsmessungen dienten im wesentlichen dazu, den Grad der Unsymmetrie festzustellen und im Rahmen der erweiterten theoretischen Beschreibung zu verstehen. Sie zeigen aber auch wie deutlich eine Kontamination der mit mehr als 40% W bedeckten Oberflächen (siehe Kap.7.1), die Freisetzungseigenschaften verändern kann. Dies ist insbesondere für das Recyclingverhalten von Tokamakwänden von Bedeutung, wenn diese metallisch blank sind.

Zur Kalibrierung der in die Membran eindringenden Flußdichte unter atomarer Beaufschlagung wurde die zeitliche Änderung des Molekül drucks beim Aktivieren der Wolfram-Filamente benutzt, die durch den Wandpump-effekt hervorgerufen wird. Die Auswertung des Zeitverlaufs erlaubt aber auch die Bestimmung der Recyclingkonstanten $R_c=D/2\sigma k_r$. Die Methode eignet sich besonders für Systeme mit dicken Wänden (langen Permeationszeiten), d.h. insbesondere für die in situ-Beobachtung in einem Tokamak. Dies wurde erstmalig im Tokamak TEXTOR durchgeführt. Beobachtungen über mehrere Monate ergaben $R_c \approx 2 \times 10^{15}$ Atome/cm², wenn der innen liegende Liner (Inconel 625) durch eine RG-Entladung in Wasserstoff konditioniert war. Dieser Wert für einfachen Wasserstoff stimmt gut mit dem an Inconel 600 berechneten überein. Wie schon früher an Edelstahl /Winter84/ beobachtet worden war und sich an den hier vorgelegten Daten für Inconel 600 ableiten läßt, ist eine Temperaturabhängigkeit nicht eindeutig festzustellen. Dies bedeutet, daß die Aktivierungsenergie für die Diffusion der Atome im Volumen und die Freisetzung der Moleküle aus dem Metall annähernd gleich sind. Diese Beobachtung stützt die Vorstellung /Waelbroeck84/, daß der

"Diffusionsschritt" eines Atoms an die Oberfläche mit der Freisetzung eines Moleküls stark korreliert ist. Untersuchungen hierzu werden zur Zeit durchgeführt /Banno-Thesis/.

SUMMARY

The aim of the work was the determination of material constants for Inconel 600, which characterize the recycling processes between gaseous hydrogen and metallic walls. The study of such processes is particularly important for the present-day tokamaks and for future fusion devices, because the hydrogen coming from the plasma during a discharge reaches the inner wall, and is reemitted from it several times. Inconel 600 is a typical representative of the Ni based alloys which are often used as wall materials in such fusion machines.

The constants which describe the recycling process phenomenologically are defined as the entrance rate constant $2\sigma k_s$ and as the release rate constant $2\sigma k_r$ within a permeation model. The behavior of hydrogen in bulk will be described by the diffusion rate constant D and the solubility K_s . A further aim of this work was therefore to confirm the validity of the permeation model for Inconel 600 as well.

With these goals in mind, laboratory experiments were made. The main part of the experiments was the observation of the stationary and time-dependent hydrogen (H_2 and D_2) permeation flux through a membrane of Inconel 600. Further, such a membrane can be asymmetric with respect to surface properties. We tried therefore to define the asymmetry and to understand it with the help of the permeation model which was amplified for this case. For these purposes the experimental device made it possible to reverse the permeation direction easily.

A further part of the experiments was the observation of hydrogen release at the upstream side of the membrane, when this side of the membrane is exposed to atomic hydrogen. This allows us to determine the "recycling constant" $R_c = D/2\sigma k_r$. The method is very suitable for a tokamak device and was applied for the first time in the tokamak TEXTOR.

The most important requirement for the measurements which in part had a long duration was a defined pretreatment of the internal metallic surfaces of the permeation device. This allows us to ensure the comparability and the reproducibility of the data. For these purposes the surfaces of the permeation chamber were brought to high temperatures ($\approx 400^{\circ}\text{C}$) and exposed to atomic hydrogen. In this way the impurities in the near surface layer, like carbon and oxygen, could be pumped out in form of water, carbonhydrides and carbonoxides. The rest of the device was at a temperature of $T=200^{\circ}\text{C}$ and washed out by molecular hydrogen. The partial pressures of the impurities could so reach very low values, such that e.g. the water partial pressure during a permeation experiment remained under 10^{-11} mbar and did not disturb the hydrogen permeation.

In the temperature range of $150-400^{\circ}\text{C}$ for hydrogen and $300-400^{\circ}\text{C}$ for deuterium the follow constants were experimentally determined:

Constant	Dimensions	H2	D2
DK_s	atoms/cm s mbar ^{1/2}	$1.9 \times 10^{16} \exp(-13.4/RT)$	$1.3 \times 10^{16} \exp(-13.4/RT)$
D	cm ² /s	$1.7 \times 10^{-2} \exp(-12.1/RT)$	$1.4 \times 10^{-2} \exp(-12.1/RT)$
$(2\sigma k_s)$	atoms/cm ² s mbar	$4.0 \times 10^{17} \exp(-12.9/RT)$	$2.3 \times 10^{17} \exp(-12.9/RT)$

Herefrom by combination of the terms one can obtain:

Constant	Dimensions	H2	D2
K_s	atoms/cm ³ mbar ^{1/2}	$1.1 \times 10^{18} \exp(-1.3/RT)$	$9.6 \times 10^{17} \exp(-1.3/RT)$
$(2\sigma k_r)$	cm ⁴ /atoms s	$3.3 \times 10^{19} \exp(-10.3/RT)$	$2.5 \times 10^{19} \exp(-10.3/RT)$
$D/(2\sigma k_r)$	atoms/cm ²	$5.2 \times 10^{16} \exp(-1.8/RT)$	$5.5 \times 10^{16} \exp(-1.8/RT)$

Although the systematic errors of the measured data are, at least for some of them, rather high (e.g. $2\sigma k_s: \approx 20\%$, $D: \approx 10\%$), so that the preexponential factors above can be affected strongly, the statistical uncertainties and consequently the error in the activation energies usually remain under 10%. The numerous single measurements of the release rate constant $2\sigma k_r$ at different membrane temperatures and by different methods are in good agreement with the relation above. K_s was not determine separately.

The different results from the measurements with the two isotopes of hydrogen (H_2 and D_2) show the isotope dependence of the constants. The observed permeation constant DK_s for deuterium lies lower than that for H_2 by a factor of about 1.45. This factor should represent the square root of the ratio of the isotope masses (1.41). A slightly higher factor (1.74) results for the entrance rate constant $2\sigma k_s$. The data for the diffusion rate constant D also show an isotope effect. Here the factor is 1.26.

The measured values for the permeation constant DK_s for normal hydrogen (H_2) are in agreement with the data from other authors /LeClaire83, Tanabe84/ who also investigated Inconel 600. For the diffusion rate constant D very few comparable data for Inconel 600 are available. For normal hydrogen a good agreement with the values of Robertson was nevertheless found, /Robertson77/, whereas Tanabe /Tanabe84/ reports a lower activation energy.

The experimental observations confirmed the permeation model in so far that they verify the predicted behavior of the permeation flux density ϕ_p . In particular, with molecular upstream pressure P less than $\approx 10^{-2}$ mbar at $T_M = 400^\circ C$ the expected change in proportionality of the stationary permeation flux density was found, i.e. from a square root of the molecular pressure P into a direct dependence. The time behavior of the flux density ϕ_p was also confirmed. The same results were reached with membranes of α -Fe, ST60 and SS1.4321. The confirmation of the permeation model for Inconel 600 moreover allows one to make predictions for the recycling behavior of the inner wall in tokamaks with Inconel walls.

Furthermore, the expected results for an asymmetric membrane would be confirmed for the first time. In our case, tungsten contamination resulted in a marked change of the surface properties and further to an asymmetric membrane. Such a result can also be obtained deliberately, in order e.g. to get a catalytic effect in the permeation by a surface covered with admolecules /Banno-Thesis/, or to study a membrane with several layers of different materials /Metzger85, Schmayda84/.

The values of the entrance rate constant $2\sigma k_s$ and the release rate constant $2\sigma k_r$ showed an increase of a factor of about 10 as a result of the contamination. The separate determination of the constants $(2\sigma k_r)_1$ and $(2\sigma k_r)_2$ from the measurements of the time behavior of the permeation flux density with exposure to molecular hydrogen on the upstream side showed a factor $b=(2\sigma k_r)_1/(2\sigma k_r)_2=2.2$ for the asymmetry.

The results from the permeation measurements done in both directions mainly allowed us to define the asymmetry factor and to understand it within the permeation model. These results showed also which kind of contamination can effect more than 40% tungsten on the surfaces (see chapter 7.1). This is particularly important for the recycling behavior of tokamak walls when they are bare metals.

The entrance hydrogen flux density on exposure of the membrane to atomic hydrogen needed to be calibrated. We analysed the time behavior of the upstream pressure when a tungsten filament in front of the membrane surface was switched on in order to produce atomic hydrogen by contact dissociation. It follows the so-called Wall Pump Effect. The analysis of the resulting curve allows us to determine the recycling constant $R_c=D/2\sigma k_r$. The method is suitable for systems with very thick walls (long permeation times), in particular for the in situ observations in a tokamak device. This was applied for the first time in the tokamak TEXTOR. Observations over several months gave $R_c=2\times 10^{15}$ atoms/cm² when the liner inside the tokamak (Inconel 625) was handled by an rg-discharge in hydrogen. This value for normal hydrogen is in good agreement with that calculated for Inconel 600. As has already been observed for stainless steel /Winter84/ and now for Inconel 600, a temperature dependence of this constant is not clearly seen. This means that the activation energy for the diffusion of atoms in bulk and the release of molecules from the metal are very similar. This observation supports the idea /Waelbroeck84/ that the "diffusion step" of an atom to the surface has a strong correlation with the release of a molecule. Experiments in this direction are already started /Banno-Thesis/.

INHALTSVERZEICHNIS

1.0 Einleitung	1
1.1 Ziel der Arbeit	1
1.2 Übersicht über die durchgeführten Experimente	4
1.3 Übersicht über die folgenden Kapitel	5
 2.0 Theoretische Beschreibung des Wasserstofftransports durch eine Membran	 7
2.1 Vorbemerkungen	7
2.2 Gleichungen für die Flußdichten	8
2.2.1 Eintritt des Wasserstoffs ins Metall	8
2.2.2 Freisetzung des Wasserstoffs aus dem Metall	11
2.2.3 Diffusionsgleichung und Randbedingungen	12
2.3 Der Wandpumpeffekt	14
2.4 Gleichungen für die Permeation durch eine symmetrische Membran	21
2.4.1 Stationärer Fall	21
2.4.1.1 Permeationszahl W	21
2.4.1.2 Diffusionsbestimmte Permeation	26
2.4.1.3 Rekombinationsbestimmte Permeation	28
2.4.2 Instationärer Fall	31
2.4.2.1 Diffusionskonstante D	31
2.4.2.2 Rekombinationsbestimmte Permeation	34
2.5 Permeation durch eine unsymmetrische Membran	36
2.5.1 Stationärer Fall	36
2.5.2 Instationärer Fall	41
2.5.2.1 Diffusionskonstante D	41
2.5.2.2 Rekombinationsbestimmte Permeation	43
 3.0 Permeationsapparatur	 47
3.1 Allgemeines	47
3.2 Gaseinlaßbereich	49
3.3 Analysebereich	50

3.4	Membranbereich	51
4.0	Konditionierung der Anlage	54
4.1	Allgemeines	54
4.2	Vorbehandlung der Membranoberflächen	55
4.3	Vorbehandlung der Vakuumapparatur	58
5.0	Moleküldruckmessung und Bestimmung der atomaren Bildungsrate	61
5.1	Kalibrierung der Druckmeßgeräte und Bestimmung des Saugvermögens	61
5.2	Bestimmung der atomaren Bildungsrate aus der Pumpwirkung der Membran	64
5.2.1	Bestimmung der Temperatur der Wolframwendeln	64
5.2.2	Abhängigkeit der atomaren Bildungsrate von der Filamenttemperatur	66
5.2.3	Abhängigkeit des erzeugten Flusses vom Primärdruck	69
6.0	Experimentelle Beobachtungen an der symmetrischen Membran und Diskussion der Ergebnisse	71
6.1	Stationäre Permeationsexperimente mit molekularem Wasserstoff und Deuterium	71
6.1.1	Beschreibung des Meßverfahrens	71
6.1.2	Bestimmung der Permeationskonstanten DK_s	73
6.1.3	Bestimmung der Eintrittsratenkonstanten ($2\sigma k_p$)	76
6.1.4	Bestimmung der Diffusionskonstanten D	78
6.1.5	Zusammenfassung der Ergebnisse und Berechnung der Löslichkeit K_s und der Freisetzungsratenkonstanten ($2\sigma k_p$)	81
6.2	Stationäre Permeationsexperimente mit atomarem Wasserstoff und Deuterium	83
6.2.1	Beschreibung des Meßverfahrens	83
6.2.2	Ergebnisse und Bestimmung der Freisetzungsratenkonstanten ($2\sigma k_p$)	84
6.3	Instationäre Permeationsexperimente mit molekularem Wasserstoff	89
6.3.1	Beschreibung des Meßverfahrens	89

6.3.2 Ergebnisse und Bestimmung der Freisetzungsratenkonstanten ($2\sigma k_p$)	90
6.4 Diskussion der Ergebnisse	93
7.0 Experimentelle Beobachtungen an einer unsymmetrischen Membran	101
7.1 Vorbemerkungen	101
7.2 Bestimmung der charakteristischen Volumen- und Oberflächengrößen	102
7.2.1 Beobachtung der stationären Permeationsflussdichte	102
7.2.2 Bestimmung der Diffusionskonstanten D	105
7.3 Bestimmung der Freisetzungsratenkonstanten $(2\sigma k_p)_1$ und $(2\sigma k_p)_2$	107
7.3.1 Experimente mit molekularer Beaufschlagung im instationären Fall	107
7.3.2 Experimente mit atomarer Beaufschlagung im stationären Zustand	111
8.0 Beobachtung des Wandpumpeffekts am Liner des Tokamaks TEXTOR	114
8.1 Vorbemerkungen	114
8.2 Bestimmung der Recyclingkonstanten R_c des TEXTOR-Liners	115
8.2.1 Experimentelle Anordnung	115
8.2.2 Experimentelle Ergebnisse	117
8.3 Langzeitentwicklung und Temperaturabhängigkeit der Recyclingkonstanten des TEXTOR-Liners	120
9.0 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	123
Literaturverzeichnis	128

1.0 EINLEITUNG

1.1 ZIEL DER ARBEIT

Ziel der Arbeit ist die Bestimmung von Materialkonstanten, die die Aufnahme, die Freisetzung und den Transport von Wasserstoff durch Nickel-Basis-Legierungen (z.B. Inconel) beeinflussen. Der Wasserstoff tritt atomar ins Material ein und diffundiert atomar selbst bei einem molekularen Angebot. Diese beiden Raten lassen sich durch eine phänomenologische Eintrittsratenkonstante $2\sigma k_s$ bzw. eine Diffusionskonstante D beschreiben. Bei Temperaturen ≤ 1000 K erfolgt die Freisetzung nach außen in Form von an der Oberfläche gebildeten Molekülen. Diese Rate läßt sich durch eine phänomenologische Konstante $2\sigma k_r$ erfassen.

Vorgänge wie das Eintreten und die Freisetzung von Wasserstoff können in einem Tokamak das Wasserstoff-Inventar und seine Permeation durch die Wand wesentlich beeinflussen. Die Kontrolle der Wasserstoffbilanz wird in zukünftigen Fusionsmaschinen wegen des verwendeten Tritiums notwendig sein. Für eine Freisetzung dieses Isotopes sowohl ins Plasma zurück als auch in den äußeren Raum ist die Kenntnis des Inventars in der Wand von besonderem Interesse. Wegen der Permeation des Tritiums nach außen, ein Umwelt-Problem, sind zusätzliche Überlegungen bei dem Bau einer Tokamakmaschine erforderlich.

Auch die Dichteentwicklung während einer Plasmaentladung wird vom Wasserstoffaustausch an der Wand wesentlich beeinflußt. Trotz des magnetischen Einschlusses gelangen Wasserstoffatome und -ionen durch Stöße und Ladungsaustauschprozesse aus dem Plasma zur Gefäßwand, lösen sich im Material und werden zeitlich verzögert als Moleküle wieder ins Plasma freigesetzt. Dieses Recycling oder "repeated interchange of hydrogen fuel between the plasma and the wall" /Wilson81/ beeinflußt nicht nur die Plasmadichte, sondern auch die Isotopen-Zusammensetzung der Fusionsplas-

men. Das Recycling ist ein Vorgang, der noch in vielen Aspekten ungeklärt ist. Als wichtiger Parameter bei der Beschreibung des Phänomens hat sich hierbei die "Recyclingkonstante" $R_c = D/2\sigma k_r$ /Waelbroeck81/ herausgestellt, die sich aus dem Verhältnis der Volumenkonstanten D zur Oberflächenkonstanten $2\sigma k_r$ ergibt. Die Kenntnis dieser Konstanten erlaubt Aussagen über die zeitliche Entwicklung des Recyclings.

Es wurde ein Verfahren zur direkten Bestimmung von R_c entwickelt /Waelbroeck81/ und erstmalig (siehe Kap.8) an einem Tokamak - nämlich am Tokamak TEXTOR (Torus EXperiment for Technology Oriented Research) der KFA Jülich - angewandt. Die Recyclingkonstante wurde auch an anderen Tokamaks, wie ISX-B /Langley84/, TFTR /Dylla84/ und JET /Dietz83/ gemessen. Unabhängig davon wurden im Labor die den Wasserstoffaustausch beherrschenden Volumen- und Oberflächenkonstanten mit Hilfe von Permeationsmessungen bestimmt.

Solche Untersuchungen wurden bereits an Eisen mit geringem Kohlenstoffgehalt (ST60) /Ali-Khan78-1/, reinem Eisen /Waelbroeck79/ und rostfreiem Stahl (AISI327) /Rota80/ durchgeführt. Diese Materialien lösen Wasserstoff endothermisch. Dabei beobachtet man den Permeationsfluß von Wasserstoff durch eine dünne Membran des zu untersuchenden Materials in Abhängigkeit vom Moleküldruck P bzw. der atomaren Flußdichte ϕ_a auf der Primärseite. Die Parameter P und ϕ_a werden systematisch variiert. Sowohl die zeitliche Entwicklung der Permeationsflußdichte als auch ihr stationärer Wert hängen von den Materialkonstanten und damit auch von der Materialtemperatur T ab. T ist daher ein weiterer wichtiger experimenteller Parameter.

Die experimentelle Apparatur wurde in wesentlichen Teilen schon für frühere Untersuchungen benutzt. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden Verbesserungen und Änderungen durchgeführt, die es insbesondere erlauben, Unsymmetrien der beiden Membranoberflächen zu bestimmen. Dies wird durch eine einfache Möglichkeit zur Umkehrung der Permeationsrichtung erreicht. Die Ergebnisse der Untersuchung einer in den Oberflächeneigenschaften unsymmetrischen Wand bestätigen nicht nur die Gültigkeit des theoretischen Modells, das zur Beschreibung der Wasserstoffpermeation durch Metallmembranen entwickelt wurde, sondern auch die für den Fall einer Unsymmetrie gemachten Erweiterungen

/Waelbroeck84/. Die Experimente an einer symmetrischen und einer unsymmetrischen Membran bilden den Schwerpunkt der Arbeit.

Großes Augenmerk wurde auf die Gewinnung eines definierten Oberflächenzustandes gerichtet. Deshalb wurden die Membranoberflächen mit atomarem Wasserstoff bei ca. 400°C konditioniert. Die Beaufschlagung mit atomarem Wasserstoff führt wegen des leichten Eintretens der Atome ins Material zu hohen Volumenkonzentrationen in Oberflächennähe. Dies bewirkt eine verstärkte Anregung chemischer Reaktionen mit den Materialverunreinigungen und damit eine wirksame Konditionierung. Hohe Wasserstoffkonzentrationen in endotherm lösenden Materialien lassen sich auch durch elektrolytische Beladung erreichen (siehe z.B. /Riecke78-1,Riecke78-2,Pressouyre79,Pöpperling79,Riecke84/. Diese Methode führt aber häufig zu Oberflächenversprödung und wurde hier nicht in Betracht gezogen.

Als zu untersuchendes Material wurde Inconel 600 gewählt. Dieses Material ist ein typischer Vertreter der Nickel-Basis-Legierungen, die als Wandmaterialien zusammen mit Edelstählen in den gegenwärtigen Tokamaks verwendet werden. Beispiele sind: Inconel 625 für den TEXTOR-Liner (KFA-Jülich,BRD), Inconel 600 für JET (Culham,UK), rostfreier Stahl für TFTR (Princeton,USA). Das Verhalten solcher Materialien Wasserstoff gegenüber ist gegenwärtig von großem Interesse und wird untersucht. Zahlreiche Untersuchungen sind schon an Metallen wie V, Ta, Nb und Pd /Schober73,Völkl74,Kehr75,Schober75,Schober76,Völkl76,Welzl78,Alefeld78/ durchgeführt worden, die jedoch den Wasserstoff exotherm lösen. Der Wasserstoff kann in diesen Metallen Festkörperdichte erreichen und ordnet sich zu Zwischengitter-Kristallen im Wirtsgitter. Dieses Verhalten unterscheidet sich jedoch wesentlich von der statistischen Verteilung der Wasserstoffatome auf den Zwischengitterplätzen in endotherm lösenden Materialien, wie sie für Tokamaks benutzt werden. Die Schlußfolgerungen sind daher nicht ohne weiteres übertragbar.

Die folgenden Abschnitte geben eine Übersicht über die durchgeführten Experimente und über die einzelnen Kapitel der Arbeit.

1.2 ÜBERSICHT ÜBER DIE DURCHGEFÜHRTEN EXPERIMENTE

Bei den Permeationsexperimenten wurde zwischen Beobachtung des stationären Zustandes und des transienten Verlaufs unterschieden. Der Wasserstoff auf der Primärseite wurde in Form von Molekülen angeboten - gekennzeichnet durch den Moleküldruck P (mbar) - oder in atomarer Form - beschrieben durch die Flußdichte ϕ (Atome/cm²s).

Es wurden Messungen sowohl mit leichtem Wasserstoff (Protium, H₂ oder H) als auch mit schwerem Wasserstoff (Deuterium, D₂ oder D) durchgeführt. Neben dem Druck P bzw. der Flußdichte ϕ wurde die Membrantemperatur T variiert. Abhängig von den gewählten Parametern lassen sich die verschiedenen Materialkonstanten für die Wasserstoffisotope bestimmen:

DK_s	(Atome/cm s mbar ^{1/2})	Permeabilität
D	(cm ² /s)	Diffusionskonstante
K_s	(Atome/cm ³ mbar ^{1/2})	Löslichkeit
$2\sigma k_s$	(Atome/cm ² s mbar)	Eintrittsratenkonstante
$2\sigma k_r$	(cm ⁴ /Atome s)	Freisetzungsratenkonstante.

Folgende Experimente wurden durchgeführt:

a) Beobachtung der stationären Permeationsflußdichte.

-- Molekulare Beaufschlagung der Primärseite:

Isotop H ₂ : Druckbereich	$P=0.1-10^3$ mbar
Temperaturbereich	$T=150-400^\circ\text{C}$
Isotop D ₂ : Druckbereich	$P=0.1-10^3$ mbar
Temperaturbereich	$T=250-400^\circ\text{C}$
Bestimmte Materialkonstanten	$2\sigma k_s, DK_s$.

-- Atomare Beaufschlagung der Primärseite:

Isotop H ₂ : Flußdichtebereich	$\phi=3 \times 10^{11}-2 \times 10^{13}$ Atome/cm ² s
Temperaturbereich	$T=350, 400^\circ\text{C}$
Isotop D ₂ : Flußdichtebereich	$\phi=3 \times 10^{11}-2 \times 10^{13}$ Atome/cm ² s
Temperaturbereich	$T=350, 400^\circ\text{C}$
Bestimmte Materialkonstante	$2\sigma k_r$.

b) Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der Permeationsflußdichte.

-- Nur molekulare Beaufschlagung der Primärseite:

Isotop H_2 : Druckbereich $P=10^{-5}-10^{-1}$ mbar

Temperaturbereich $T=350, 400^{\circ}C$

Bestimmte Materialkonstante $2\sigma k_r$.

Isotop H_2 : Druckbereich $P=0.1-10^3$ mbar

Temperaturbereich $T=150-400^{\circ}C$

Isotop D_2 : Druckbereich $P=0.1-10^3$ mbar

Temperaturbereich $T=250-400^{\circ}C$

Bestimmte Materialkonstante D .

c) Neben der Beobachtung der Permeationsflußdichte wurden Experimente durchgeführt, bei denen die Änderung des Moleküldrucks auf der Primärseite der Membran nach Beginn oder am Ende einer atomaren Beaufschlagung mit der Flußdichte ϕ beobachtet wurde (Wandpumpeffekt). Solche durch die Pumpwirkung der Membran ausgelösten Druckänderungen lassen die direkte Bestimmung von ϕ und der sogenannten Recyclingkonstante $R_c = D/2\sigma k_r$ zu. Die Membrantemperatur war dabei $T=350$ bzw. $400^{\circ}C$ für Wasserstoff und $T=400^{\circ}C$ für Deuterium. Messungen nach diesem Verfahren in einem Tokamak wurden erstmalig an TEXTOR durchgeführt.

d) Die Eintritts- und Freisetzungsratenkonstanten können für die zwei Membranoberflächen unterschiedlich sein. Daher wurde zusätzlich noch eine Reihe von Beobachtungen an einer "unsymmetrischen" Membran gemacht.

1.3 ÜBERSICHT ÜBER DIE FOLGENDEN KAPITEL

Im folgenden Kapitel 2 werden zunächst die phänomenologischen Vorgänge für den Wasserstoffaustausch an einer Wand betrachtet. Sie können durch ein einfaches Modell beschrieben werden. Nach der Einführung der charakteristischen Materialkonstanten und Aufstellung der Ratengleichungen wird

erst der Wandpumpeffekt (Kap.2.3) theoretisch beschrieben. Danach schließt sich die Behandlung verschiedener Grenzfälle bei der Permeation an (Kap.2.4). Die zunächst für die symmetrische Membran aufgestellten Gleichungen werden für den Fall einer unsymmetrischen Membran modifiziert (Kap.2.5).

Die experimentelle Apparatur ist in Kap.3 beschrieben, ihre Konditionierung in Kap.4. Die zur Durchführung der Permeationsmessungen notwendige Kalibrierung der Druckmeßgeräte sowie die Referenzmessungen zur Bestimmung der atomaren Flußdichte werden in Kap.5 beschrieben.

Kap.6 enthält die Permeationsmessungen, die mit einer symmetrischen Membran durchgeführt wurden. Die ermittelten Ratenkonstanten werden angegeben und diskutiert. Danach, im Kap.7, folgen die Beobachtungen an einer unsymmetrischen Membran.

Messungen am Liner des Tokamaks TEXTOR (Inconel 625) (Kap.8) ermöglichen es, die Recycling-Konstante R_c bzw. die Oberflächenkonstante $2\sigma k_r$ in situ zu erfassen.

Die Schlußfolgerungen sind in Kap.9 gezogen.

2.0 THEORETISCHE BESCHREIBUNG DES WASSERSTOFFTRANSPORTS DURCH EINE MEMBRAN

2.1 VORBEMERKUNGEN

Der Wasserstoff löst sich in Metallen atomar; durch Einzelsprünge über Zwischengitterplätze bewegt er sich dann diffusiv. Die Sprungratentheorie (siehe z.B. /Kehr75,Leibfried60/) beschreibt seinen Transport; sie liefert die atomistische Deutung der empirisch bestätigten Gleichung für den diffusiven Transport /Fick1855/

$$\partial c(x,t)/\partial t = D[\partial^2 c(x,t)/\partial x^2] \quad . \quad (2.1)$$

In der phänomenologischen Beschreibung ist die Wasserstoffkonzentration $c(x,t)$ im Metall eine stetige Funktion von Ort x und Zeit t . Einfangzentren (traps) sind hierbei nicht berücksichtigt.

Die Gültigkeit von Gl.(2.1) wird im folgenden vorausgesetzt, wobei die Unabhängigkeit der Diffusionskonstanten D von der Konzentration angenommen wird. Wenn Wasserstoff vom Primärvolumen durch eine Membran zu einem evakuierten sekundären Gasraum fließt, hängt die Lösung der Gl.(2.1) von den Randbedingungen ab, d.h. von der Art und Weise wie der Wasserstoff aus dem ersten Volumen ins Gitter gelangt und wieder ins zweite austritt. Eine vereinfachende Annahme ist, daß sich die Wasserstoffkonzentration im Metall auf der exponierten Seite sprunghaft mit dem äußeren Moleküldruck ins Gleichgewicht setzt. Unter dieser Annahme gelten die zeitabhängigen Lösungen für die Gl.(2.1) von Barrer /Barrer39/ und anderen; für den stationären Fall gilt dann die Richardson-Gleichung /Richardson04/

$$\phi_p = DK_s p^{1/2}/x_o \quad (\text{Atome/cm}^2\text{s}) \quad , \quad (2.2)$$

wobei K_s die durch das Sieverts'Gesetz /Sieverts10/ definierte Löslichkeit und x_0 die Membrandicke sind. Im folgenden wird gezeigt, daß diese Lösung nur einen Grenzfall innerhalb einer allgemeineren Beschreibung darstellt, beispielsweise entspricht ein hoher Primärdruck einem solchen Grenzfall.

Dem hier benutzten und im folgenden beschriebenen Modell für das Zeitverhalten beim Ein- und Austreten von Wasserstoff liegt als Hauptgedanke zugrunde, daß die beim Austreten des Wasserstoffs aus dem Metall erforderliche Molekülbildung das Zeitverhalten wesentlich mitbestimmt. Die theoretischen Vorhersagen wurden aus diesem Modell von Waelbroeck /Ali-Khan78-1, Waelbroeck79, Waelbroeck84/ sowohl für den stationären als auch für den instationären Fall abgeleitet und erstmalig experimentell an Eisen /Waelbroeck79/ und rostfreiem Stahl /Rota80/ verifiziert. Eine Gleichung für das stationäre Permeationsverhalten läßt sich auch aus den Arbeiten von Wang /Wang36/ und Perkins und Noda /Perkins78/ ableiten. Im folgenden werden die wesentlichen Voraussetzungen des Modells und seiner Gültigkeit diskutiert (siehe auch /Wienhold85/) und die Ratengleichungen für den Wasserstofftransport aufgestellt.

2.2 GLEICHUNGEN FÜR DIE FLUßDICHTEN

2.2.1 EINTRITT DES WASSERSTOFFS INS METALL

Im folgenden wird das Eintreten des Wasserstoffs in ein Metall aus einer Atmosphäre von Gasmolekülen betrachtet. Da der Wasserstoff sich nur atomar im Metall lösen kann, ist zuvor seine Dissoziation auf der Oberfläche der Metallprobe notwendig. Dieser Vorgang ist thermisch aktiviert. Es bildet sich eine Oberflächenkonzentration v (Atome/cm²) aus. Da die auf der Oberfläche adsorbierten Atome ins Gitter eindringen und dort

diffundieren, stellt sich in der ersten "Metallschicht" die Volumenkonzentration c (Atome/cm³) ein. Ist δ (cm) die Gitterkonstante des Metalls, so besteht eine Proportionalität der Art $v \propto \delta c$ zwischen den Atomen auf der Oberfläche und der Randzone des Volumens.

Im Modell wird berechtigterweise angenommen (siehe Kap.IX in /Waelbroeck84/), daß der Austausch zwischen Teilchen an der Oberfläche und Atomen in der "ersten Schicht" so schnell erfolgt, daß er nicht ratenbestimmend ist. Dies bedeutet, daß die Proportionalität $v \propto \delta c$ auch bei sprunghaften Änderungen von v immer erhalten bleibt (Henry'sches Gesetz).

Wesentliche Voraussetzung für die Gültigkeit des hier benutzten Modells ist ein niedriger Bedeckungsgrad der Oberfläche θ ($\theta \ll 1$) mit Atomen. Bei einer hohen Bedeckung ($\theta \approx 1$) würde sich der Permeationsfluß durch eine Membran nicht mehr ändern, wenn der Arbeitsdruck P auf der Primärseite variiert wird. Man beobachtet jedoch noch bei hohen Drucken, bei denen die Oberfläche vollständig mit Molekülen bedeckt ist, eine Zunahme der Permeationsflußdichte mit $P^{1/2}$ gemäß der Richardson-Gleichung /Tison83/. Eine nähere Diskussion darüber ist in /Waelbroeck84/ zu finden.

Allgemein kann man die in die erste Metallschicht von außen eindringende Flußdichte $\alpha\phi$ von Atomen (siehe Abb.2.1) als einem Bruchteil α der die Oberfläche erreichenden Flußdichte ϕ von Wasserstoffteilchen auffassen. α ist dann die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten des Teilchens. Die Teilchen der Flußdichte ϕ können Moleküle sein, die erst dissoziieren müssen, oder thermische Atome, die erst adsorbiert werden und dann eintreten. Atome mit größer kinetischer Energie dringen direkt ins Gitter ein.

Für einfallende Moleküle (Index m) gibt das Flächenstoßraten-Gesetz die beaufschlagende Flußdichte

$$\phi = \phi_m = \mu_m P \quad (\text{Moleküle/cm}^2\text{s}),$$

wobei $\mu_m = 2.64 \times 10^{22} / (MT)^{1/2}$ ist, mit dem Molekulargewicht M und der Temperatur T in K. P ist der Druck in mbar. Davon dringt der Bruchteil

$$\alpha\phi = 2\alpha_m(S/S_o)\phi_m = 2\alpha_m\sigma\mu_m P = 2\sigma k_s P \quad (\text{Atome/cm}^2\text{s}) \quad (2.3)$$

in Form von Atomen ins Metallgitter ein. α_m ist die Eintrittswahrscheinlichkeit für Moleküle. Das Verhältnis $S/S_o = \sigma$ tritt auf, da der Dissoziationsvorgang auf der wahren Oberfläche S stattfindet, die Flußdichten jedoch auf die geometrische Querschnittsfläche S_o bezogen sind. Es entspricht der Rauigkeit der Oberfläche. Der Faktor 2 rechnet die Moleküle in Atome um. Die durch die Gl.(2.3) definierte phänomenologische Ratenkonstante $2\sigma k_s$ ($\text{Atome/cm}^2\text{s mbar}$) stellt den Zusammenhang zwischen Moleküldruck P und eindringender atomarer Flußdichte $\alpha\phi$ her.

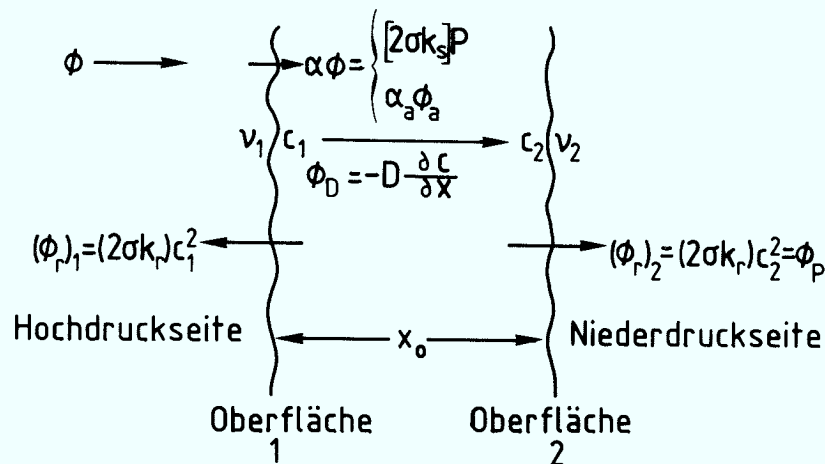


Abb.2.1 Schematische Darstellung der beim Permeationsvorgang durch eine Membran der Dicke x_o auftretenden Flußdichten ($\text{Atome/cm}^2\text{s}$) (siehe Text). Die Oberflächen- $v_{1,2}$ (cm^{-2}) und Volumenkonzentrationen am Rande $c_{1,2}$ (cm^{-3}) sind zusätzlich eingetragen.

Treffen auf die Oberfläche Atome der Flußdichte ϕ_a auf (Index a), so gibt α_a den Bruchteil an, der ins Metall eindringt. Der Rest wird reflektiert. In diesem Fall ist

$$\alpha\phi = \alpha_a \phi_a \quad (\text{Atome/cm}^2\text{s}) . \quad (2.4)$$

Die Wahrscheinlichkeit α_a , daß ein Atom auf der Oberfläche haftet und in die erste Metallschicht eintritt, ist für Einzelfälle $\alpha_a = 0.2 - 0.5$ gemessen worden /Lifshits78, Ali-Khan79/. Das Eindringen der Atome ins Metallgitter ist ein exothermer Vorgang, und daher die Wahrscheinlichkeit der Lösung groß. Die Eindringwahrscheinlichkeit α_m für Moleküle ist dagegen um viele Größenordnungen kleiner für Metalle wie Fe /Waelbroeck79/ und Legierungen wie rostfreier Stahl /Rota80/, da die Moleküle zuvor dissoziieren müssen.

2.2.2 FREISETZUNG DES WASSERSTOFFS AUS DEM METALL

Die direkte Freisetzung von Atomen von der Oberfläche in den umgebenden Gasraum ist bei den hier betrachteten Membrantemperaturen von maximal 400°C unwahrscheinlich. Die Freisetzung des Wasserstoffs aus der Membran erfordert auf der Oberflächen die Rekombination aus zwei Atomen. Hierbei kann ein Atom aus dem Volumen (Konzentration c) mit einem auf der Oberflächen (Konzentration v) rekombinieren, so daß die freigesetzte Rate

$$\phi_r \propto v \delta c$$

ist. Wegen der Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes folgt

$$\phi_r \propto c^2.$$

Es können aber auch zwei Atome von der Oberfläche ein Molekül bilden; die Rate wäre dann

$$\phi_r \propto v^2,$$

und damit wiederum

$$\phi_r \propto c^2.$$

Die Molekülbildung aus zwei Adatomen ist jedoch unwahrscheinlich, da der Bedeckungsgrad $\theta \ll 1$ angenommen wurde (siehe Kap.2.1). Experimentell ist es jedoch nicht möglich, die zwei Mechanismen zu unterscheiden, da beide Raten proportional dem Quadrat der Konzentration c sind. Deshalb wird

$$\phi_r = 2\sigma k_r c^2 \quad (\text{Atome/cm}^2\text{s}) \quad (2.5)$$

für die freigesetzte Flußdichte angesetzt (siehe Abb.2.1), wobei $2\sigma k_r$ ($\text{cm}^4/\text{Atome s}$) eine phänomenologische Ratenkonstante für den gesamten Freisetzungsprozeß in den Gasraum ist. Sie enthält den Faktor 2, der die Zahl der gebildeten Moleküle in Atome umrechnet, so daß die austretende Flußdichte wie alle übrigen Flußdichten in $\text{Atome/cm}^2\text{s}$ gerechnet werden kann. Die Rauhigkeit der Oberfläche $\sigma = S/S_0$ tritt diesmal auf, da der Rekombinationsvorgang auf der gesamten Oberfläche S stattfindet, während sich die Flußdichten auf die geometrische Querschnittsfläche S_0 beziehen (siehe Gl.(2.3)). Die Rauhigkeit σ und die Materialkonstante für die Rekombination k_r können experimentell nur dann unterschieden werden, wenn es gelingt, die Rauhigkeit der Oberfläche getrennt zu messen. Solche Messungen wurden hier nicht durchgeführt.

2.2.3 DIFFUSIONSGLEICHUNG UND RANDBEDINGUNGEN

Wie eingangs erwähnt, wird die Gültigkeit der eindimensionalen Diffusionsgleichung (Gl.(2.1)) für den Teilchentransport durch eine Membran als hinreichend genaue Beschreibung angenommen. Das ist zulässig, weil das Verhältnis Fläche zu Dicke der Membran groß ist. Wir setzen dabei voraus, daß das Membranmaterial nach der Konditionierung homogen ist. Da die Wasserstoffkonzentrationen in ppm-Bereich liegen, ist die Diffusionskonstante D (cm^2/s) unabhängig von der Konzentration. Wie schon erwähnt, werden Einfangzentren nicht berücksichtigt. Die Diffusionskonstante ist richtungsunabhängig angenommen, da das Material

polykristallin ist. Sie ist jedoch temperaturabhängig, da die Diffusion ein thermisch aktivierter Prozeß ist. Die am Ort x durch Diffusion transportierte Teilchenflußdichte ist proportional zum Konzentrationsgradienten:

$$\phi_D = -D \left[\frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right]_x \quad (\text{Atome/cm}^2\text{s}) \quad (\text{siehe Abb.2.1}) . \quad (2.6)$$

Da die auf der Eintrittsseite (Index 1) eindringenden Atome der Flußdichte $\alpha\phi$ entweder durch Diffusion weiter nach innen gelangen oder in Form von Molekülen nach außen freigesetzt werden, gilt dort die Randbedingung

$$\alpha\phi = 2\sigma k_r (c_1)^2 - D \left[\frac{\partial c}{\partial x} \right]_{x=0} . \quad (2.7)$$

Auf der Austrittsseite (Index 2) halten sich der diffusiv zur Oberfläche gelangende Teilchenstrom und der Permeationsstrom die Waage:

$$\phi_D = D \left[\frac{\partial c}{\partial x} \right]_{x=x_0} = 2\sigma k_r (c_2)^2 = \phi_p , \quad (2.8)$$

wobei x_0 die Membrandicke ist. Die Randkonzentrationen c_1 und c_2 sind wie alle übrigen Konzentrationen als Lösung der Gl.(2.1) zeitabhängig. Wegen der quadratischen Randbedingungen (2.7)-(2.8) gibt es jedoch keinen algebraischen Ausdruck als Lösung der Gl.(2.1). Im allgemeinen Falle muß man ein Computerprogramm, wie z.B. PERI /Wienhold83/, benutzen. Nur in bestimmten Fällen, insbesondere im stationären Fall, lassen sich die Lösungen angeben. Darüber wird ausführlich in Kap.2.4.1 berichtet.

Wesentlich für die Gültigkeit dieses einfachen Modells ist,

1. daß der Wasserstoff nicht noch durch andere Prozesse, wie z.B. chemische Prozesse, freigesetzt wird oder daß seine Freisetzung lokal behindert ist. Deshalb ist Ziel einer Konditionierung der Membranoberflächen, einen konstanten Wert für die Freisetzungsratenkonstante

$2\sigma k_r$ zu erreichen und zu reproduzieren. Dies ist entscheidend für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse.

2. daß der diffusive Wasserstofftransport nicht durch Einfangen des Wasserstoffs an Störstellen behindert wird. Im Bericht von Waelbroeck /Waelbroeck84/ wird gezeigt, daß Einfangzentren (traps) die Permeationsmessungen nur dann beeinflussen können, wenn die Bindungsenergie in einem engen Energiebereich liegt: z.B. bei Raumtemperatur liegt sie zwischen $Q_\delta=0.75$ und 1.0 eV oder bei $T_M=400^\circ\text{C}$ zwischen 1.75 und 2.3 eV.

Auch wird der Wert der sich stationär einstellenden Permeationsflußdichte von der Anwesenheit von traps nicht beeinflusst, sondern lediglich die dynamische Entwicklung des Transportvorganges.

2.3 DER WANDPUMPEFFEKT

Die aus einer wasserstoffhaltigen Membran freigesetzten Raten hängen sowohl von der Fähigkeit der Oberfläche ab, Wassertoffmoleküle zu bilden, als auch von der Fähigkeit des Volumens, Wasserstoffatome diffusiv zu transportieren. Daher sollte eine Messung der austretenden Raten in Abhängigkeit von der Eintrittsrate, die Bestimmung der charakteristischen Materialkonstanten - die Oberflächenkonstante $2\sigma k_r$ und die Volumenkonstante D - erlauben.

Da der Wasserstoff sowohl auf der Eintrittsseite (Primärseite) der Membran als auch nach der Permeation durch die Membran auf der Sekundärseite wieder freigesetzt wird, hat man dafür zwei experimentell sehr unterschiedliche Möglichkeiten. Im folgenden Abschnitt wird beschrieben, wie man den Wiederaustritt des Wasserstoffs auf der Primärseite beobachten und zur Bestimmung der Materialkonstanten benutzen kann; die theoretische Beschreibung von Permeationsexperimenten folgt dann in Abschnitt 2.4.

Um die Wiederfreisetzung des Wasserstoffs auf der Eintrittsseite zu beobachten, braucht man nicht unbedingt eine dünne Permeationsmembran. Es ist sogar vorteilhaft, dickeres Material zu beaufschlagen, weil man dann nur den Eintritt des Wasserstoffs, den diffusiven Weitertransport und seine gleichzeitige Wiederfreisetzung betrachten kann. Der Einfluß des Freisetzungsprozesses auf der Sekundärseite kann dabei vernachlässigt werden. Eine solche Beaufschlagungskammer, wie sie in anderen Experimenten benutzt wurde /Waelbroeck81/, ist in Abb.2.2 schematisch dargestellt.

Durch eine Öffnung strömt Wasserstoffgas in das Volumen V mit einer konstanten Einlaßrate E und wird durch eine zweite Öffnung mit dem konstanten Saugvermögen S_p abgepumpt (Abb.2.2). $n(0) = E/S_p$ ist die sich im stationären Durchfluß einstellende molekulare Dichte. Wir können im folgenden annehmen, daß der bei Wandtemperaturen $\leq 600^\circ\text{C}$ und Moleküldrucken ≤ 1 mbar sich lösende Anteil von Wasserstoff vernachlässigbar bleibt gegen die im Experiment benutzten Eindringraten.

Wird nun zur Zeit $t = 0$ eine Vorrichtung A aktiviert, die einen Teil der im Gasvolumen befindlichen Moleküle dissoziiert, so führt das zu einer sprunghaften Abnahme der molekularen Dichte $n(t)$ im Gefäß: die aus der Dissoziation resultierenden Atome verlassen das Gasvolumen durch Lösung in die umgebenden Wände. Das ist in Abb.2.3a durch die strich-punktierte Linie angedeutet. Der Effekt gleicht dem plötzlichen Einschalten einer zusätzlichen Pumpe und wurde erstmalig von Langmuir /Langmuir12/ beobachtet und beschrieben.

Als Vorrichtung zur Dissoziation der Moleküle wurde in der Permeationsapparatur eine elektrisch auf 2000 K geheizte Wolframwendel benutzt, an der ein Teil der Moleküle durch Kontaktdissoziation in Atome verwandelt wird. Die erzeugten Atome erreichen dann mit dem Fluß Φ_a die Oberfläche der Wand und treten mit der Wahrscheinlichkeit α_a ein. Der Anteil $(1-\alpha_a)$ wird reflektiert. Ist jedoch α_a von der Größenordnung Eins (siehe Kap.2.2) und die Rekombinationsrate von H in H_2 im Gasraum oder durch direkten Stoß auf der Wandoberfläche klein, so wird auch dieser Anteil nach einigen Reflektionen von den umgebenden Wänden aufgenommen.

Bei Versuchen im Vakuumgefäß von TEXTOR wurde der atomare Wasserstoff mit Hilfe einer hochfrequenz-unterstützten Glimmentladung erzeugt, in der ein Teil der Moleküle ionisiert und dissoziiert wird.

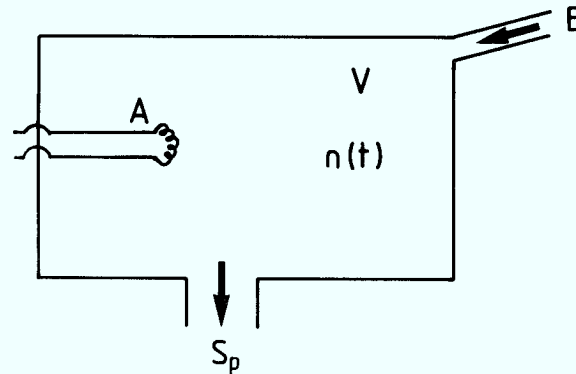


Abb.2.2 Im Volumen V stellt sich stationär die Wasserstoffdichte $n(t)$ durch die konstante Einlaßrate E und das Saugvermögen S_p ein. Die Vorrichtung A dient zur Dissoziation der Moleküle.

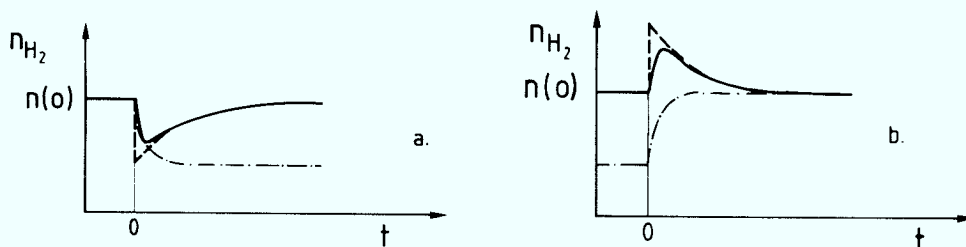


Abb.2.3 Zeitverhalten der Dichte $n(t)$ beim Einschalten (a) und Ausschalten (b) der Dissoziations-Vorrichtung A im Volumen V . Die durchgezogene Linie ergibt sich als wahrer Verlauf. Wäre die charakteristische Pumpzeit des Vakuumsystems sehr klein, so würde man einen idealen Verlauf (gestrichelte Linie) erhalten. Der Wiederanstieg bzw. Abfall der Dichten ist durch den ansteigenden bzw. abklingenden Rückfluß ϕ_r aus der Wand bedingt (siehe Text). Die strich-punktierte Linie ergäbe sich, wenn kein Rückstrom von Molekülen aus der Wand stattfinden würde.

Der Ionenanteil wird zur Gefäßwand beschleunigt und dort gleichfalls beim Aufprall auf die Wand dissoziiert. Diese Teilchen tragen dann nicht mehr zur Moleküldichte im Gasraum bei. Wegen der niedrigen Dichten können Rekombinationsprozesse im Gasraum vernachlässigt werden.

Benutzt man eine Wolframwendel zur Erzeugung der Atome, also eine näherungsweise punktförmige Quelle, so hängt die Flußdichte ϕ_a der Atome stark vom Abstand und von der Orientierung der beaufschlagten Fläche ab. Im Falle einer Glimmentladung ist die Flußdichte ϕ_a entsprechend dem sich ausbildenden Schichtpotential nahezu homogen. Der Anteil $\alpha_a \phi_a$ dringt in die Wand ein und läßt die Konzentration $c(t)$ von Wasserstoff in Oberflächennähe ansteigen. Dies führt zu einem zeitlich ansteigenden Rückstrom von Molekülen mit der Flußdichte $\phi_r = 2\sigma k_r c^2(t)$ (Atome/cm²s), wodurch der anfängliche Dichteverlust im Gasraum V allmählich wieder ausgeglichen wird, bis ein stationärer Zustand erreicht wird. Das ist in der Abb.2.3a durch die wiederansteigende gestrichelte Linie angedeutet. Die strichpunktierte Linie entspricht dem "Wand-Pump-Effekt", wenn kein Rückstrom von Molekülen stattfindet. Solange der diffundierende Anteil klein ist, gilt für $t \rightarrow \infty$

$$\alpha_a \phi_a \approx \phi_r \quad \text{und} \quad n(t \rightarrow \infty) \approx n(0).$$

Wird nun in diesem Zustand der elektrische Strom und damit die Möglichkeit zur Kontaktdissoziation ausgeschaltet, so steigt die Dichte sprunghaft an (Abb.2.3b, gestrichelte Linie), da die Wand zunächst noch Moleküle mit der Flußdichte ϕ_r ausstößt. Mit der Zeit fällt die Dichte jedoch wieder auf den ursprünglichen Wert $n(0)$, da die Wand sich entleert und die anfänglichen Werte der Einlaßrate E und des Saugvermögens S_p nicht geändert wurden. Die strichpunktierte Linie entspricht nun dem Abschalten der zusätzlichen Wand-Pumpe und die Dichte steigt wieder auf den anfänglichen Wert $n(0)$. Infolge der endlichen Pumpzeit τ_p des Vakuumsystems wird man jedoch keinen solchen idealen Verlauf messen, sondern Änderungen, wie sie in der Abbildung als durchgezogene Linie angedeutet sind.

Im folgenden wird gezeigt, daß sich die zeitliche Entwicklung $n(t)$ durch eine charakteristische Zeit $\tau_L = D/(2\sigma k_r) \alpha_a \phi_a$ /Waelbroeck82, Wienhold83/

beschreiben läßt. Durch Anpassung des theoretischen Dichteverlaufs an gemessene Kurven läßt sich τ_L bestimmen. Kennt man $\alpha_a \phi_a$, so ist das Verhältnis $D/2\sigma k_r$, die Recyclingkonstante, bekannt.

Enthalten die Wände schon Wasserstoff, z.B. durch ein vorhergehendes Experiment, so gilt unmittelbar vor dem Einschalten

$$E = S_p n(0) - A \phi_r(0)/2 . \quad (2.9a)$$

A ist die vom Teilchenaustausch betroffene Oberfläche und $\phi_r(0)$ die vor dem Aktivieren der Wendel schon aus der Fläche A homogen freigesetzte Flußdichte. Der Faktor 1/2 transformiert die Einheit Atome/s in Moleküle/s, in der die Gleichung geschrieben ist. Nach dem Einschalten zum Zeitpunkt $t = 0$ gilt für die zeitliche Entwicklung der molekularen Dichte im Volumen V:

$$-V[dn(t)/dt] = E - S_p n(t) - \dot{\Phi}_a/2 + A \phi_r(t)/2 ; \quad (2.9b)$$

sie ist gegeben durch die beiden Quellterme E und $A \phi_r(t)/2$ und die beiden Verlustterme $S_p n(t)$ und $\dot{\Phi}_a/2$.

Hat das System zum Zeitpunkt t_1 näherungsweise den stationären Zustand ($dn/dt=0$) erreicht, so gilt

$$E = S_p n(t_1) + \dot{\Phi}_a/2 - A \phi_r(t_1)/2 . \quad (2.10a)$$

Wird zu dieser Zeit die Vorrichtung A ausgeschaltet, so daß die Verlustrate $\dot{\Phi}_a = 0$ wird, so entwickelt sich die Dichte gemäß:

$$-V[dn(t)/dt] = E - S_p n(t) + A \phi_r(t)/2 . \quad (2.10b)$$

Die Gleichungspaare (2.9) und (2.10) lassen sich zusammenfassen, wenn man den Zeitpunkt t_1 als neuen Nullpunkt auffaßt:

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{n(t)-n(0)}{\tau_p} + \left. \frac{dn}{dt} \right|_{t=0} \left[1 \pm \frac{A[\phi_r(t)-\phi_r(0)]}{\Phi_a} \right]. \quad (2.11)$$

Hierbei sind $\tau_p = V/S_p$ die charakteristische Pumpzeit des Vakuumsystems und der Ausdruck

$$\left. \frac{dn}{dt} \right|_{t=0} = \pm \Phi_a/2V \quad (2.12a)$$

die anfängliche Änderung der Dichte. Das Vorzeichen "minus" gilt für das Einschalten, das "plus" für das Ausschalten des Verlustterms $\Phi_a/2$. Wie man sieht, kann die Anfangssteigung $\left. \frac{dn}{dt} \right|_{t=0}$ benutzt werden, um die atomare Bildungsrate Φ_a zu bestimmen.

Im Falle einer Glimmentladung zur Erzeugung der Atome braucht man nur durch die beaufschlagte Fläche A zu teilen, um daraus die mittlere eintretende Flußdichte $\alpha_a \Phi_a$ zu erhalten

$$\alpha_a \Phi_a = (2V/A) \left[\left. \frac{dn}{dt} \right|_{t=0} \right]. \quad (2.12b)$$

Falls die Atome durch Kontaktdissoziation an einer heißen Wolframwendel erzeugt werden, entspricht die Wendel einer quasi-punktförmigen Quelle. Die Flußdichte Φ_a nimmt dann mit $1/R^2$ ab. Es ist in diesem Fall, über die beaufschlagte Fläche mit variablem Abstand zu integrieren und durch die geometrische Oberfläche A zu teilen.

Ersetzt man nun in Gl.(2.11) die Dichte n durch den ihr proportionalen Druck P und integriert, so erhält man die Lösung

$$P(t)-P(0) = \Delta P(t) = \frac{dP}{dt} \bigg|_{t=0} t \left[1 \pm \frac{A[\phi_r(t')-\phi_r(0)]}{\phi_a} \right] \exp\left(\frac{t-t'}{\tau_p}\right) dt' . \quad (2.13)$$

Es läßt sich zeigen /Wienhold83/, daß der Term in eckigen Klammern sich als Funktion $\Phi(t/\tau_L)$ darstellen läßt mit der reduzierten Zeit

$$\tau_L = DA/(2\sigma k_r)\phi_a = D/(2\sigma k_r)\alpha_a\phi_a . \quad (2.14)$$

Die "Recyclingzeit" τ_L ist durch die Materialkonstanten D , $2\sigma k_r$ und die Flußdichte $\alpha_a\phi_a$ bestimmt. Rechnungen mit dem Computer-Programm PERI /Wienhold83/ zeigen, daß zur Zeit τ_L nach Beginn einer Beaufschlagung die freigesetzte Flußdichte ϕ_r etwa die Hälfte der Eindringrate $\alpha_a\phi_a$ erreicht. Hierbei enthält die Wand zunächst kein gelöstes Wasserstoffatom. Die Zeit τ_L ist daher ein Maß für das Recyclingvermögen der Wand.

Die Funktion $\Phi(t/\tau_L)$ läßt sich mit Hilfe des Rechenprogramms PERI /Wienhold83/ berechnen. Durch Vergleich zwischen dem gemessenen und dem nach Gl.(2.13) berechneten Druckverlauf wird τ_L bestimmt. Wenn man aus der Anfangssteigung des Drucksignals gemäß Gl.(2.12b) die Flußdichte $\alpha_a\phi_a$ entnimmt, so kann man die Materialkonstante $R_c = D/2\sigma k_r$ angeben.

Für die vorliegende Arbeit wurde die Pumpwirkung der Wand mit zwei unterschiedlichen Zielen beobachtet. In den Laborexperimenten läßt sie die Bestimmung der in der Membran eintretenden Flußdichte $\alpha_a\phi_a$ zu, die man zur Interpretation der Permeationsmessungen mit atomarer Beaufschlagung braucht. Dies wird in Kap.5.2 beschrieben. In Experimenten am Tokamak TEXTOR hingegen erlaubt das Verfahren, die Recyclingkonstante R_c des Liners in situ zu bestimmen. Im Kap.8 werden diese Messungen beschrieben und die daraus gewonnenen Ergebnisse vorgestellt.

2.4 GLEICHUNGEN FÜR DIE PERMEATION DURCH EINE SYMMETRISCHE MEMBRAN

2.4.1 STATIONÄRER FALL

2.4.1.1 Permeationszahl W

Im folgenden wird der Zusammenhang zwischen der Permeationsflußdichte ϕ_p durch eine Membran von Primärdruck P bzw. der eintretenden Flußdichte $\alpha\phi$ und den temperaturabhängigen Materialkonstanten gezeigt. Mit Hilfe der abgeleiteten Beziehungen und der experimentell bestimmten Flußdichte ϕ_p lassen sich dann die Materialkonstanten bestimmen (experimenteller Teil der Arbeit). Die Interpretation stützt sich auf das eingangs beschriebene Modell (siehe z.B. /Waelbroeck84/ mit zahlreichen Literaturangaben). Die sich aus dem Modell ergebenden Zusammenhänge sind hier noch einmal kurz wiederholt.

Am einfachsten ist der stationäre Fall ($\partial c/\partial t=0$) zu übersehen. Aus der Fick'schen Gleichung (2.1) für die Diffusion folgt dann unmittelbar die stationäre Diffusionsflußdichte

$$\phi_D = -D [\partial c/\partial x] = D(c_2 - c_1) x_0 \quad (\text{Atome/cm}^2\text{s}), \quad (2.15)$$

wobei c_1 und c_2 die stationären Randkonzentrationen sind (Abb.2.4).

Die Flußdichte ϕ_D ist gleich der stationären Permeationsflußdichte ϕ_p . Von der auf der Eintrittsseite eindringenden Flußdichte $\alpha\phi$ wird der Anteil ϕ_D durch die Membran transportiert, der Anteil $(\phi_r)_1$ auf derselben Seite freigesetzt. Als Randbedingungen gelten also:

$$\text{bei } x = 0 : \quad \alpha\phi = 2\sigma k_r (c_1)^2 - D(c_2 - c_1)/x_0 , \quad (2.16)$$

$$\text{bei } x = x_0 : \quad 0 = 2\sigma k_r (c_2)^2 + D(c_2 - c_1)/x_0 .$$

Hierbei sind zunächst für beide Membranoberflächen gleiche Freisetzungsratenkonstanten angenommen (symmetrische Membran):

$$(2\sigma k_r)_1 = (2\sigma k_r)_2 = 2\sigma k_r .$$

Aus den Gl.(2.16) lassen sich c_1 bzw. c_2 und damit z.B. die stationäre Permeationsflußdichte $\phi_p = 2\sigma k_r (c_2)^2$ in Abhängigkeit von den Materialkonstanten D und $2\sigma k_r$, der Wanddicke x_0 und der eindringenden Flußdichte $\alpha\phi$ ausrechnen.

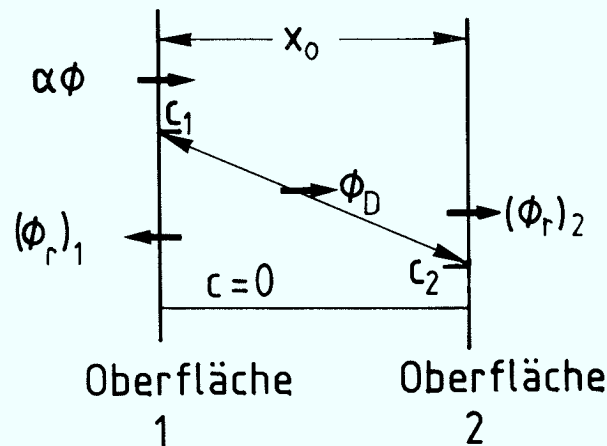


Abb.2.4 Schematische Darstellung der Flußdichten und der sich einstellenden Konzentrationsverteilung innerhalb der Probe (Dicke x_0) im stationären Permeationszustand ($\partial c/\partial t=0$). Der Rückstrom $(\alpha\phi)_2$ in der Oberfläche 2 wird vernachlässigt.

Die Diskussion wird jedoch wesentlich einfacher, wenn man das Gleichungssystem (2.16) normiert. Setzt man

$$v = c_1/c_{eq} \quad \text{und} \quad u = c_2/c_{eq} \quad \text{und} \quad W = 2\sigma k_r x_0 c_{eq}/D , \quad (2.17)$$

$$\text{wobei } c_{\text{eq}} = \sqrt{\alpha \phi / 2\sigma k_r} \quad (\text{Atome/cm}^3) \quad (2.18)$$

ist, so erhält man das dimensionslose System

$$\begin{aligned} W &= Wv^2 + (v - u) \\ 0 &= Wu^2 - (v - u) \end{aligned} \quad (2.19)$$

anstelle von Gl.(2.16). Im Falle molekularer Beaufschlagung ist (siehe Gl.(2.3))

$$c_{\text{eq}} = c_{\text{eq},m} = (2\sigma k_s / 2\sigma k_r)^{1/2} p^{1/2} = K_s p^{1/2}, \quad (2.20)$$

die durch das Sievert'sche Gesetz beschriebene Gleichgewichtskonzentration. Die Abb.2.5a gibt eine schematische Darstellung der sich im Volumen V homogen einstellenden Konzentration $c_{\text{eq},m}$: ein Gleichgewicht herrscht zwischen den aus dem Volumen freigesetzten Molekülen und den Molekülen, die aus dem umgebenden Raum nach ihrer Dissoziation ins Volumen eintreten.

Im Falle einer atomaren Beaufschlagung stellt sich eine Konzentration

$$c_a^* = (\alpha_a \phi_a / 2\sigma k_r)^{1/2} \quad (2.21)$$

ein. Dies zeigt schematisch Abb.2.5b. In diesem Fall herrscht ein "Pseudo-Gleichgewicht": die aus dem umgebenden Raum in das Volumen direkt eintretenden Atome werden als Moleküle wieder freigesetzt.

Da die Eindringwahrscheinlichkeit α_a für Atome sehr viel größer ist als die für Moleküle, wird beim gleichen molekularen Arbeitsdruck im allgemeinen $c_a^* \gg c_{\text{eq},m}$ sein. Der zu einer solchen durch atomare Beaufschlagung hervorgerufenen Konzentration c_a^* äquivalente Gleichgewichtsdruck P^* /Waelbroeck84/ wäre dann

$$P^* = (c_a^*/K_s)^2 = \alpha_a \phi_a / 2\sigma k_r (K_s)^2 . \quad (2.22)$$

Dieser auch als "innere" Druck P^* bezeichnete Druck kann so hohe Werte erreichen, daß das Material versprödet /Ali-Khan78-2, Hackfort85/.

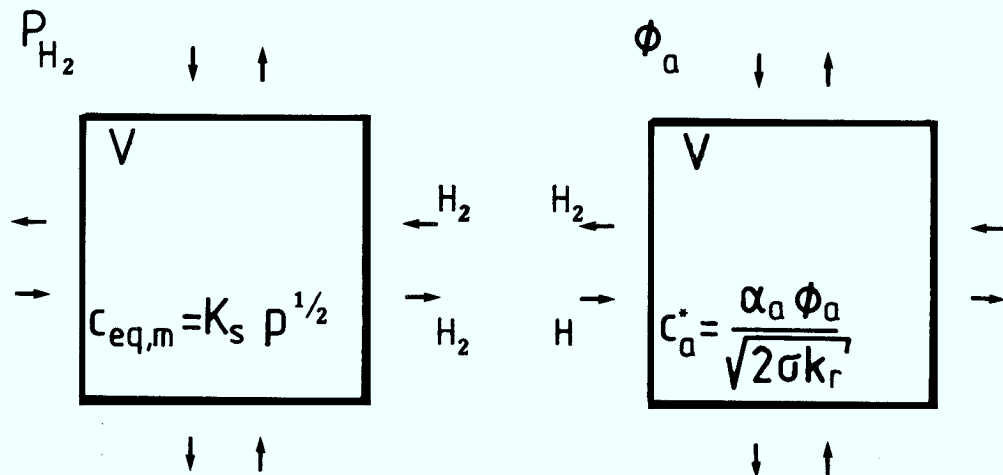


Abb.2.5 Schematische Darstellung der sich in einem Volumen V stationär einstellenden Konzentration c : (a) Konzentration $c_{eq,m}$ im Gleichgewicht der molekularen Beaufschlagung mit der molekularen Freisetzung; (b) die Konzentration c_a^* im "Pseudo-Gleichgewicht" der atomaren Beaufschlagung mit der molekularen Freisetzung.

Aus den beiden quadratischen Gleichungen (2.19) läßt sich /Ali-Khan78-1, Waelbroeck79/ eine Beziehung zwischen der normierten Konzentration auf der Sekundärseite und dem Parameter W gewinnen:

$$W^2 u^4 + 2Wu^3 + 2u^2 = 1 . \quad (2.23)$$

Die Größe u , die der Wurzel der einstellenden Permeationsflußdichte ϕ_r durch die Konzentration c_2 (siehe Gl.(2.5) und (2.17)) proportional ist, hängt nur vom Wert der Größe W ab. W heißt Permeationszahl

/Ali-Khan78-1, Waelbroeck79/. Gemäß der Definition (2.17) ist sie bestimmt durch

- $(2\sigma k_r)$ und D die Materialkonstanten für die Freisetzung und Diffusion. Beide hängen von der Temperatur ab;
- x_0 die Dicke der Permeationsprobe;
- c_{eq} im Falle atomarer Beaufschlagung ist die Pseudo-Gleichgewichtskonzentration c_a^* einzusetzen, im Falle molekularer Beaufschlagung $c_{eq,m}$.

In der folgenden Abbildung (Abb.2.6) ist die Beziehung zwischen W und u für eine symmetrische Membran aufgetragen. Beide, W und u , sind aufgrund ihrer Definition positive Größen. Der Variationsbereich von u reicht von 0 bis $1/\sqrt{2}$, wohingegen W beliebig große Werte annehmen kann.

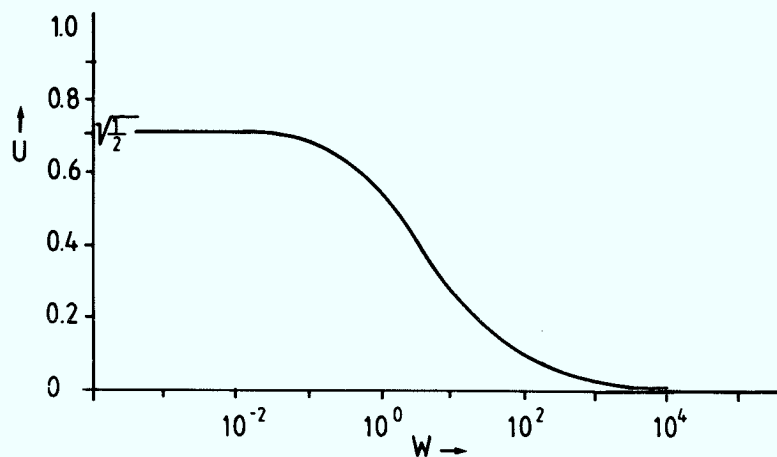


Abb.2.6 Beziehung zwischen der Permeationszahl W und der transformierten Randkonzentration u (siehe Abb.7 in /Wienhold83/).

Im folgenden werden die beiden Grenzfälle für W gesondert diskutiert, nämlich der Grenzfall $W \gg 1$, in dem die normierte Konzentration u gegen Null strebt, und der Fall $W \ll 1$, der mit $u \rightarrow 1/\sqrt{2}$ korreliert ist.

2.4.1.2 Diffusionsbestimmte Permeation

Löst man die Gl.(2.23) formal nach W auf, so erhält man

$$W = (-u \pm \sqrt{1-u^2})/u^2 ; \quad (2.24)$$

das Vorzeichen "minus" vor der Wurzel wird ausgeschlossen, da im Falle der stationären Permeation die Werte von W nur positiv sein dürfen. Der Grenzfall $\lim u \rightarrow 0$ ist mit $\lim W \rightarrow \infty$ gleichbedeutend. Dabei erhält man die asymptotische Beziehung

$$Wu^2 = 1 . \quad (2.25)$$

Dies bedeutet: $u = (1/\sqrt{W}) \ll 1$ für $W \gg 1$.

Aus den Randbedingungen (2.18) folgt dann unmittelbar $v = 1$. Durch die Definitionen (2.17) sind diese Beziehungen gleichbedeutend mit

$$c_2 \ll c_{eq} \quad \text{und} \quad c_1 \approx c_{eq}.$$

Wie die Abb.2.7 veranschaulicht, hat in diesem Fall der sich in dem Membranvolumen einstellende stationäre Konzentrationsgradient seinen maximal möglichen Wert. Infolge der hohen Konzentration auf der Eintrittsseite wird der größte Teil des eingedrungenen Wasserstoffs auf der Eintrittsseite wieder freigesetzt; nur der Bruchteil $2\sigma k_r(c_2)^2 \ll 2\sigma k_r(c_1)^2$ diffundiert durch die Membran. Das heißt, daß der Diffusionsprozeß ratenbestimmend für die Permeationsflußdichte ist. In diesem diffusionsbestimmten Grenzfall folgt aus der Beziehung (2.25): $2\sigma k_r x_o(c_2)^2/D(c_{eq})^2 = 1$, daß

$$\phi_p = 2\sigma k_r(c_2)^2 = D c_{eq}/x_o = (D/x_o) (\alpha\phi/2\sigma k_r)^{1/2} \quad (2.26)$$

ist (siehe Gl.(2.5) und (2.18)).

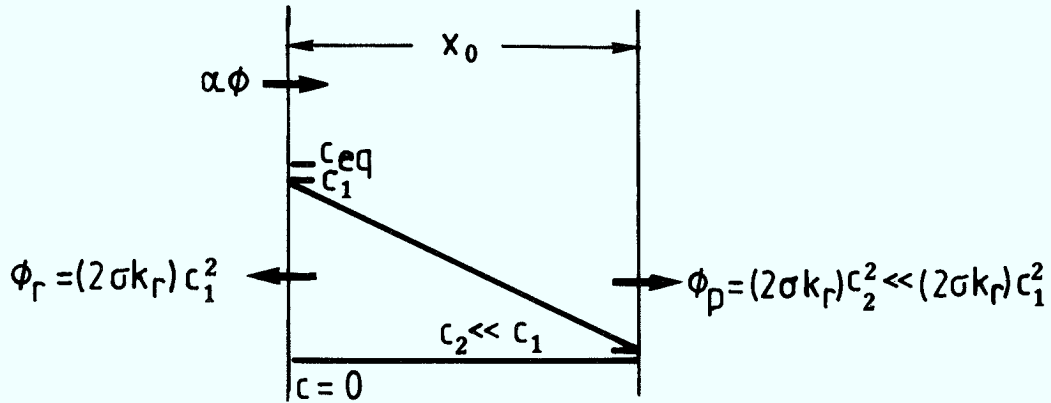


Abb.2.7 Schematische Darstellung der freigesetzten Flußdichten ϕ_r und ϕ_p und der Randkonzentrationen im stationären Falle bei hohen Permeationszahlen W .

Im Falle molekularer Beaufschlagung ist die Gl.(2.26) beim Einsetzen von Gl.(2.20) gleichbedeutend mit der bekannten Richardson-Gleichung /Richardson04/:

$$\phi_p = DK_s P^{1/2} / x_0 \quad (2.27a)$$

(siehe Gl.(2.2));

im Falle atomarer Beaufschlagung folgt hingegen:

$$\phi_p = (D/x_0) (\alpha_a \phi_a / 2\sigma k_r)^{1/2} . \quad (2.27b)$$

Diese beiden Beziehungen für die Permeationsflußdichte sind nur im Grenzfall $W \rightarrow \infty$ streng gültig, z.B. wenn der Primärdruck P bzw. die atomare eintretende Flußdichte $\alpha_a \phi_a$ sehr große Werte erreichen.

In einem Permeationsexperiment kann man sich diesem Grenzfall nur asymptotisch nähern und ist im allgemeinen weit von ihm entfernt. Daher dürfen die Gleichungen (2.27) nicht unmittelbar herangezogen werden, um die Koeffizienten DK_s (die Permeabilität der Membran) bzw. $D/(2\sigma k_r)^{1/2}$ zu bestimmen.

Bei verschiedenen Drucken P werden dann die gemessenen stationären Permeationsflußdichten ϕ_p bezogen auf die Wurzel von P gegen den Primärdruck selbst in einem Diagramm eingetragen. Im Falle atomarer auftretender Flußdichte trägt man $\phi_p/(\alpha_a \phi_a)^{1/2}$ gegen $\alpha_a \phi_a$ auf. Durch eine Extrapolation in den Bereich großer Werte P bzw. $\alpha_a \phi_a$ kann man die Werte DK_s bzw. $D/(2\sigma k_r)^{1/2}$ mit Hilfe der dann gültigen Gleichungen (2.27) bestimmen. Diese Extrapolation ist noch wesentlich einfacher, wenn man die Werte doppelt logarithmisch aufträgt und sie mit dem allgemeinen Verlauf von Wu^2 als Funktion von W^2 vergleicht. Das ist möglich, denn Wu^2 ist den Ordinatenwerten (siehe z.B. Gl.(2.26)) und W^2 den Abzissenwerten proportional. Diese allgemeine gültige Kurve ist in Abb.2.9 als durchgezogene Linie (a) dargestellt.

2.4.1.3 Rekombinationsbestimmte Permeation

Wie die Abb.2.6 zeigt, nähert sich für eine symmetrische Membran u dem Wert $1/\sqrt{2}$, wenn W gegen Null strebt. Dieses asymptotische Verhalten geht unmittelbar aus der Gl.(2.24) hervor. Aus den Randbedingungen (2.19) folgt dann ebenfalls $v = 1/\sqrt{2}$, und dies bedeutet, daß

$$c_2 = c_{eq}/\sqrt{2} = c_1$$

ist. Die Verhältnisse sind in Abb.2.8 skizziert. Man sieht, daß der sich einstellende stationäre Konzentrationsgradient im Membranvolumen für diesen Grenzfall dem minimal möglichen Wert zustrebt, nämlich Null. In diesem Fall wird die Austrittsrate des Wasserstoffs durch den Rekombina-

tionsvorgang auf der Oberfläche bestimmt und nicht durch den diffusiven Transport durch das Volumen.

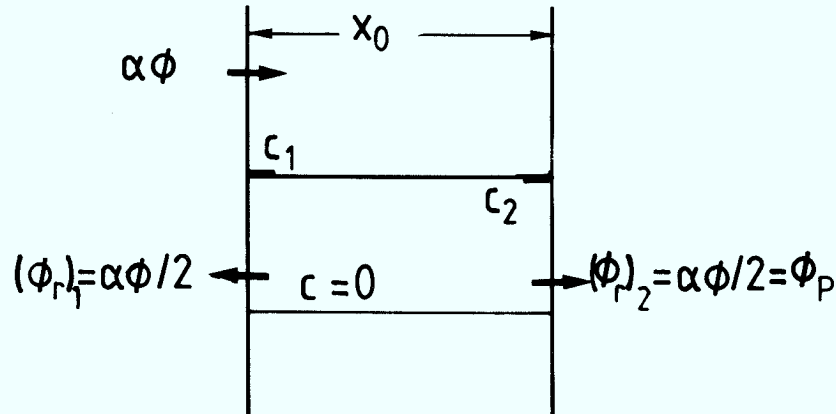


Abb.2.8 Schematische Darstellung der freigesetzten Flußdichten ϕ_r und ϕ_p und der Randkonzentrationen im stationären Zustand bei niedrigen Werten der Permeationszahl W .

Wegen der Gleichheit der Konzentrationen c_1 und c_2 , teilt sich die eintretende Flußdichte $\alpha\phi$ je zur Hälfte auf rück- und durchströmende Flußdichten auf. Es gilt

$$\phi_p = 2\sigma k_r (c_2)^2 = 2\sigma k_r (c_{eq})^2/2 = \alpha\phi/2 .$$

Bei molekularer Beaufschlagung folgt

$$\phi_p = 2\sigma k_s P/2 , \quad (2.28a)$$

bei auftreffenden Atomen

$$\phi_p = \alpha_a \phi_a/2 . \quad (2.28b)$$

Im Gegensatz zum diffusionsbestimmten Verhalten im Grenzfall $W \rightarrow \infty$, in dem die Permeationsflußdichte ϕ_p der Wurzel aus dem Primärdruck $p^{1/2}$ bzw. aus der atomaren Flußdichte $(\alpha_a \phi_a)^{1/2}$ proportional ist (Gl.(2.27)), ist sie im Grenzfall $W \ll 1$ diesen Größen direkt proportional. Experimentell lassen sich jedoch solche Grenzfälle nicht verwirklichen. Es hat sich aber gezeigt, daß man für $W \leq 0.1$ mit den für den Grenzfall gültigen Gleichungen rechnen darf. Eine Extrapolation in den Gültigkeitsbereich der Gl.(2.28), d.h. für $P \rightarrow 0$, ermöglicht dann, die Proportionalitätskonstante $2\sigma k_s$ zu gewinnen.

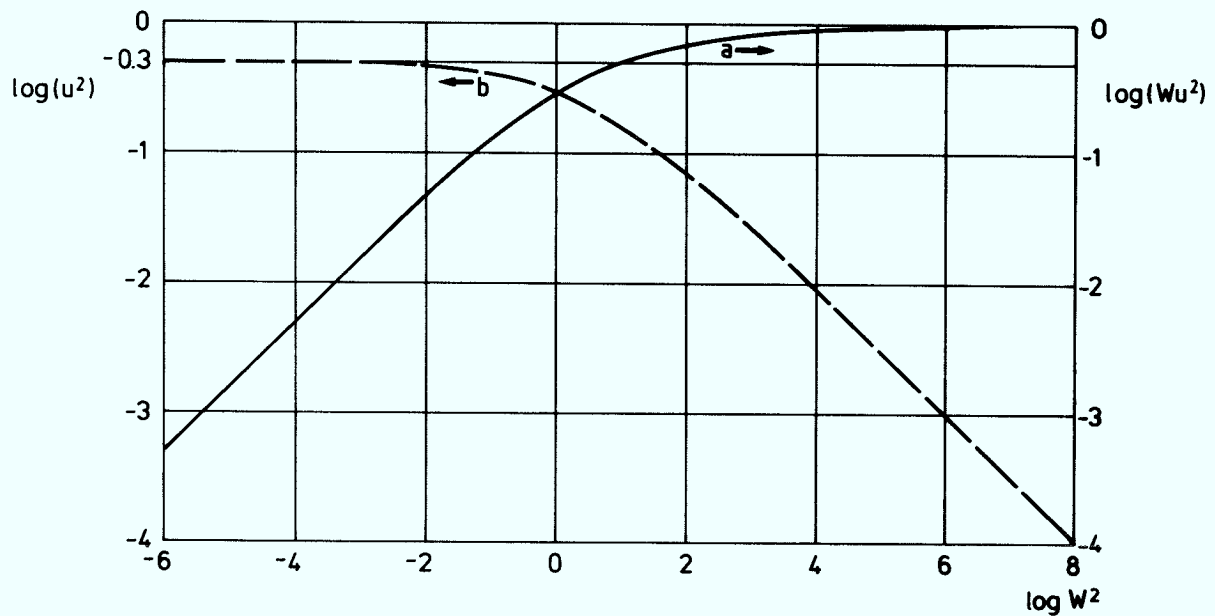


Abb.2.9 Doppelt logarithmische Auftragung der allgemein gültigen Gl.(2.23): a) Wu^2 als Funktion von W^2 (durchgezogene Linie und rechte Skala); b) u^2 als Funktion von W^2 (gestrichelte Linie und linke Skala).

Wie schon im Falle $W \rightarrow \infty$ findet man die zum Grenzwerte $W \rightarrow 0$ gehörenden Größen leichter, wenn man zur Extrapolation den in Abb.2.9 gezeigten Zusammenhang zwischen Wu^2 und W^2 benutzt. In dieser Auftragung hat die Kurve die Steigung $1/2$ für $W \rightarrow 0$. In der praktischen Anwendung hat sich die Auftragung von $\log(u^2)$ gegen $\log(W^2)$ für den rekombinationsbestimmten

Grenzfall bewährt. Die Kurve ist in Abb.2.9 gestrichelt dargestellt (Kurve b, linke Skala). Sie entspricht einer doppelt logarithmischen Auftragung von ϕ_p/P bzw. $\phi_p/\alpha_a\phi_a$ gegen P bzw. $\alpha_a\phi_a$. Man sieht, daß die Kurve die Steigung Null für $W \rightarrow 0$ erreicht.

Wie die Gl.(2.28) zeigen, lassen sich bei der rekombinationsbestimmten Permeation die charakteristischen Konstanten der Oberfläche bestimmen: die Eintrittsratenkonstante $2\sigma k_s$ für Moleküle und die Eintrittswahrscheinlichkeit α_a . Da α_a von der Wandtemperatur unabhängig ist, sollte auch die Permeationsflußdichte im Bereich $W \ll 1$ bei atomarer Beaufschlagung davon unabhängig sein. Die Tatsache, daß im Falle einer symmetrischen Membran ϕ_p gleich der Hälfte der atomaren Eintrittsflußdichte ist, kann umgekehrt dazu benutzt werden, aus den Messungen der Permeationsflußdichte die atomare Flußdichte $\alpha_a\phi_a$ direkt zu bestimmen.

Die Diskussion der Grenzfälle $W \rightarrow 0$ und $W \rightarrow \infty$ zeigt, daß man aus der stationären Flußdichte ϕ_p in Abhängigkeit von der eintretenden Flußdichte verschiedene Kombinationen der Materialkonstanten gewinnen kann: DK_s , $D/2\sigma k_r$, $2\sigma k_s = 2\sigma k_r (K_s)^2$.

Um die Größen einzeln zu ermitteln, braucht man jedoch noch unabhängige Meßmethoden für D und $2\sigma k_r$. Diese sind im folgenden beschrieben.

2.4.2 INSTATIONÄRER FALL

2.4.2.1 Diffusionskonstante D

Die Diffusionskonstante D läßt sich aus der zeitlichen Entwicklung der über die Zeit t integrierten Permeationsflußdichte ϕ_p : $\int_0^t \phi_p(t) dt = I(t)$, unabhängig bestimmen. Entsprechend der Zeit, die die Atome zur Diffusion durch die Membran benötigen, erfolgt der Anstieg von $\phi_p(t)$ nach Beginn der

Beaufschlagung zeitlich verzögert. Analog dazu beobachtet man einen zeitlich verzögerten Abfall nach Abschalten der eintretenden Flußdichte.

Entsprechend der sich einstellenden stationären Flußdichte ϕ_p wächst $I(t)$ nach einer gewissen Zeit annähernd linear an. Charakteristisch für den zeitlichen Verlauf ist die Verzögerungszeit τ . Sie ist definiert als die Zeit, die von der asymptotischen Geraden an die Kurve $I(t)$ von der Zeitachse t abgeschnitten wird (Abb.2.10). Im Falle diffusionsbestimmter Permeation steht die Verzögerungszeit τ in direktem Zusammenhang mit der Diffusionskonstanten D (z.B. /Crank56/):

$$\tau = (x_0)^2 / 6 D . \quad (2.29)$$

Ihre Herleitung setzt voraus, daß die Wasserstoffkonzentration c_1 auf der Eintrittsseite sich sprunghaft mit einer äußeren Druckänderung ändert und die durch das Sieverts' Gesetz definierte Gleichgewichtskonzentration c_{eq} erreicht.

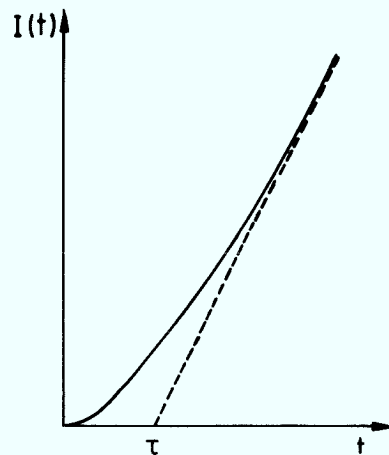


Abb.2.10 Schematische Darstellung der zeitlichen Entwicklung des Integrals der Permeationsflußdichte über die Zeit $I(t) = \int_0^t \phi_p(t) dt$: die Verzögerungszeit τ ist die Zeit, bei der die asymptotische Gerade die Zeitachse t schneidet.

Im allgemeinen ist jedoch c_1 eine stetige Funktion von t und stets kleiner als c_{eq} , wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde.

Die sofort eintretenden Diffusions- und Freisetzungsprozesse verhindern eine sprungartige Änderung der Konzentration c_1 und verlangsamen den Anstieg des Konzentrationsgradienten. Dies führt dazu, daß die resultierende Verzögerungszeit τ^* größer ist als die durch Gl.(2.29) definierte Zeit τ . Erst mit zunehmendem W strebt die Zeit τ^* gegen den Wert τ . Entsprechend wird die nach Gl.(2.29) zu klein bestimmte Größe D^* erst bei $W \gg 1$ die wahre Diffusionskonstante D als Grenzwert erreichen.

Die zu erwartenden Abweichungen τ^* von τ bzw. D^* von D in Abhängigkeit vom Primärdruck sind mit dem Computerprogramm PERI /Wienhold83/ in Abhängigkeit vom Parameter W berechnet worden. In Abb.2.11 sind die Verhältnisse τ^*/τ bzw. D^*/D in doppelt logarithmischer Skala als Funktion von W^2 aufgetragen.

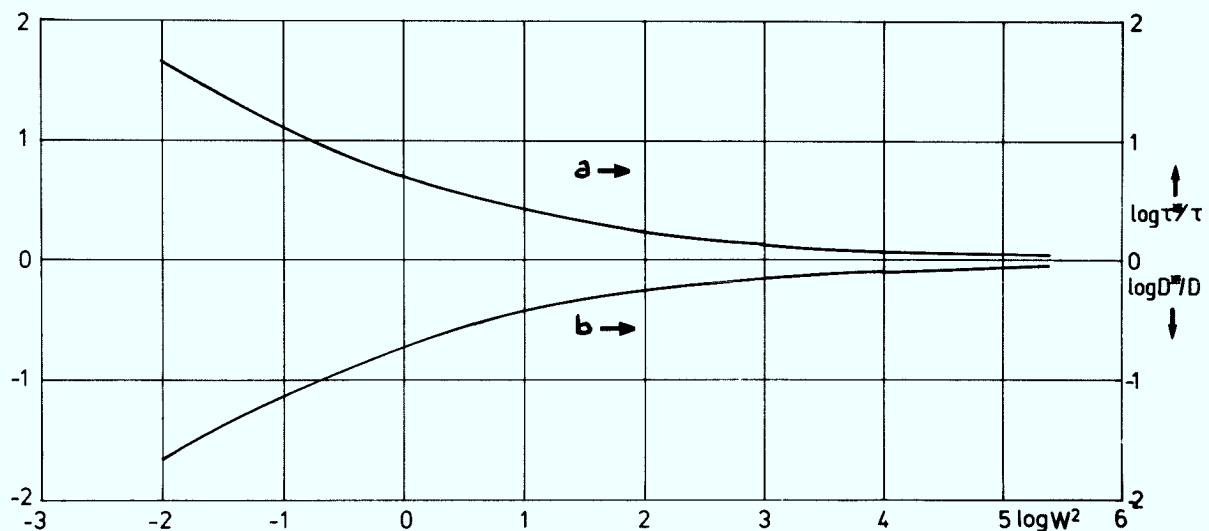


Abb.2.11 Doppelt logarithmische Auftragung der normierten Verhältnisse τ^*/τ (a) bzw. D^*/D (b) als Funktion von W^2 . Die Kurven dienen zur Extrapolation der experimentell gewonnenen Werte in den Bereich $W \rightarrow \infty$.

Man sieht, daß im zunehmend diffusionsbestimmten Bereich ($W \gg 1$) $D^* \approx D$ und $\tau^* \approx \tau$ werden. Dabei erreicht die Kurve den Anstieg Null. Diese Kurve wird als Referenzkurve zur Anpassung der experimentellen Ergebnisse und zur Extrapolation des Grenzwertes für D benutzt.

2.4.2.2 Rekombinationsbestimmte Permeation

Die Austrittsratenkonstante $2\sigma k_r$ läßt sich ebenfalls aus der Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der Permeationsflußdichte unabhängig von den anderen Materialkonstanten bestimmen. Allerdings müssen die Messungen im Bereich $W \ll 1$ stattfinden, in dem die Permeationsrate rekombinationsbestimmt ist.

In diesem Fall kann angenommen werden, daß

$$c_1 \approx c_2 \approx c_{eq}/\sqrt{2} = c \quad (\text{siehe Kap. 2.4.1.1})$$

ist, so daß die Wasserstoffkonzentration im ganzen Volumen örtlich annähernd konstant ist. Die zeitliche Änderung der Konzentration $c(t)$ ergibt sich aus der Gleichung für die Teilchenbilanz:

$$x_0 [\partial c(t)/\partial t] = \alpha\phi - 2(2\sigma k_r)c^2(t) . \quad (2.30)$$

Sie ist gegeben durch die Differenz aus konstanter Eintrittsflußdichte $\alpha\phi$ und der auf den beiden Seiten der Membran gleich großen zeitabhängigen Austrittsflußdichten $2\sigma k_r c^2(t)$.

Gl.(2.30) ist ein Sonderfall der speziellen Riccatischen Differentialgleichung /Kamke61/. Wenn die Anfangsbedingungen und die Koeffizienten bekannt sind, kann die Lösung in geschlossener Form angegeben werden. Im Falle einer augenblicklichen Änderung der Eintrittsflußdichte zum Zeitpunkt $t = 0$ von $(\alpha\phi)_A$ auf $(\alpha\phi)_E$ ($A = \text{Anfang}$, $E = \text{Ende}$) ist zu berücksichtigen, daß bei $t = 0$ $c(0) = c_A$ und bei $t \rightarrow \infty$ wegen $\partial c/\partial t = 0$

$$\alpha\phi = 2(2\sigma k_r)(c_E)^2 \quad (2.31)$$

gilt. Die Lösung der Gl.(2.30) ist dann

$$\ln \left[\frac{[c(t)+c_E]}{[c(t)-c_E]} \frac{[c_A-c_E]}{[c_A+c_E]} \right] = 4(2\sigma k_r)c_E t/x_0 \quad (2.32)$$

Schaltet man den Zustrom $\alpha\phi$ zum Zeitpunkt $t = t_1$ ab, so gilt

$$\text{bei } t = t_1 \quad c(t_1) = c_A \quad \text{und}$$

$$\text{bei } t = \infty \quad \alpha\phi = 2(2\sigma k_r)(c_E)^2 = 0,$$

da $c_E = 0$ wird. Die Lösung ist in diesem Fall durch

$$1/c(t-t_1) - 1/c_A = 2(2\sigma k_r)[t-t_1]/x_0 \quad (2.33)$$

gegeben. In beiden Fällen - Einschalten oder Ausschalten der Flußdichte - genügt die Kenntnis der Konzentration c zu irgendeiner Zeit t , um die Freisetzungsratenkonstante $2\sigma k_r$ direkt zu berechnen, sofern die Anfangs- und Endkonzentrationen bekannt sind.

Im praktischen Fall sind nicht die Konzentrationen c bekannt, sondern die entsprechenden im Meßvolumen gemessenen molekularen Wasserstoffdrucke. Mit Hilfe der Beziehungen

$$\phi = 2\sigma k_r c^2 \quad (\text{Gl. (2.26)})$$

lassen sich die Gl.(2.32) und (2.33) so umschreiben, daß neben gemessenen Größen als einzige Unbekannte nur noch die Ratenkonstante $2\sigma k_r$ auftritt. Die Ermittlung von $2\sigma k_r$ wird im Kap.6.3.2 und Kap.7.3.1 näher beschrieben.

2.5 PERMEATION DURCH EINE UNSYMMETRISCHE MEMBRAN

2.5.1 STATIONÄRER FALL

Bisher wurde angenommen, daß die beiden Oberflächen der Membran gleiche Eigenschaften haben sowohl hinsichtlich der Freisetzung von Molekülen - beschrieben durch die Konstante $2\sigma k_r$ - als auch hinsichtlich des Eintretens bei molekularer Beaufschlagung - beschrieben durch die Konstante $2\sigma k_s$. Ein solcher Zustand kann nur näherungsweise erreicht werden, auch wenn die beiden Oberflächen gleichmäßig vorbehandelt werden. Sowohl unterschiedliche Rauigkeiten σ der beiden Membranoberflächen, die nicht ganz ausgeschlossen werden können, als auch verschiedene Werte der Ratenkonstanten k_r für die Rekombination zu Molekülen, die durch Spuren von metallischen und anderen Verunreinigungen auf der Oberfläche verursacht werden, führen zu unterschiedlichen Werten der Freisetzungsratenkonstanten $2\sigma k_r$ auf beiden Seiten. Beispielsweise wurde beobachtet, daß die Anwesenheit von Palladium und Titanium auf der Oberfläche /Waelbroeck80/ die Konstante $2\sigma k_r$ vergrößert; karbidischer Kohlenstoff hat eine ähnliche Wirkung /Wienhold83/, wobei im Gegensatz dazu Sauerstoff die Freisetzungsratenkonstante erniedrigt /Winter84-1/. Daher kann man nicht immer aus einer Erhöhung der Ratenkonstanten auf die zunehmende Sauberkeit der Wand schließen.

Im folgenden werden die Vorhersagen des Modells diskutiert, wobei sowohl $2\sigma k_r$ als auch $2\sigma k_s$ für beiden Seiten der Membran verschieden sind:

$$(2\sigma k_r)_1 \neq (2\sigma k_r)_2 \quad \text{und} \quad (2\sigma k_s)_1 \neq (2\sigma k_s)_2 .$$

Die Indizes 1 und 2 entsprechen den Oberflächen $x=0$ und $x=x_0$. Im folgenden wird angenommen, daß die Beaufschlagung auf die Oberfläche bei $x=0$ erfolgt. Zunächst wird der stationäre Fall diskutiert. Aus den Randbedin-

gungen (2.16) erhält man mit unterschiedlichen Ratenkonstanten $(2\sigma k_r)_1$ und $(2\sigma k_r)_2$ ¹

$$\begin{aligned} x = 0 \quad \alpha\phi &= (2\sigma k_r)_1 (c_1)^2 - D(c_1 - c_2)/x_0, \\ x = x_0 \quad 0 &= (2\sigma k_r)_2 (c_2)^2 + D(c_1 - c_2)/x_0. \end{aligned} \quad (2.16')$$

Definiert man jetzt als Permeationszahl an Stelle von W

$$\bar{W} = \overline{2\sigma k_r} x_0 c_{eq}/D, \quad (2.17')$$

$$\text{wobei} \quad \overline{2\sigma k_r} = \frac{2 (2\sigma k_r)_1 (2\sigma k_r)_2}{(2\sigma k_r)_1 + (2\sigma k_r)_2}$$

$$\text{und} \quad c_{eq} = [\alpha\phi / (2\sigma k_r)_1]^{1/2} \quad (2.18')$$

sind, so erhält man aus den Randbedingungen (2.16') die allgemeine Beziehung für die stationäre Permeation durch eine unsymmetrische Membran:

$$\bar{W}^2 C^4 + 2[\overline{2\sigma k_r} / (2\sigma k_r)_2]^{1/2} \bar{W} C^3 + 2C^2 = 1. \quad (2.23')$$

Die Größe C ist definiert durch

$$C^2 = \frac{(2\sigma k_r)_2 (c_2)^2}{\overline{2\sigma k_r} (c_{eq})^2} = \frac{(2\sigma k_r)_2}{\overline{2\sigma k_r}} u^2.$$

¹ Die nachfolgenden Formeln sind entsprechend wie im symmetrischen Fall (Kap.2.4) numeriert.

Die Beziehung (2.23') zwischen $\bar{W}$ und C hat die gleiche Gestalt wie der für den symmetrischen Fall abgeleitete Zusammenhang zwischen W und u (Gl.(2.23)) und geht in diesen über, wenn $(2\sigma k_r)_1 = (2\sigma k_r)_2$ ist. An der Stelle der normierten Konzentration u tritt hier jedoch die Größe C , und der in C kubische Term ist mit dem zusätzlichen Faktor $[\overline{2\sigma k_r}/(2\sigma k_r)_2]^{1/2}$ behaftet. In den Grenzfällen $\bar{W} \rightarrow \infty$ und $\bar{W} \rightarrow 0$ ergibt sich jedoch das gleiche asymptotische Verhalten für C , wie in den Fällen $W \rightarrow \infty$ und $W \rightarrow 0$ für die normierte Konzentration u . Dies zeigt Abb.2.12. Insbesondere gilt für $\bar{W} \rightarrow \infty$:

$$\bar{W}C^2 = 1,$$

$$\text{woraus } x_o (2\sigma k_r)_2 (c_2)^2 / Dc_{eq} = 1$$

$$\text{bzw. } \phi_p = Dc_{eq}/x_o = (D/x_o) [\alpha\phi/(2\sigma k_r)_1]^{1/2}$$

folgt. Im Falle molekularer Beaufschlagung erhält man daraus:

$$\phi_p = (D/x_o) [(2\sigma k_s)_1 P / (2\sigma k_r)_1]^{1/2} = DK_s P^{1/2} / x_o ; \quad (2.27a')=(2.27a)$$

im Fall atomarer Beaufschlagung

$$\phi_p = (D/x_o) [\alpha_a \phi_a / (2\sigma k_r)_1]^{1/2} . \quad (2.27b')$$

Bei $\bar{W} \rightarrow 0$ folgt, daß

$$C^2 = 1/2 \quad \text{ist} \quad \text{bzw.} \quad \phi_p = \frac{\overline{2\sigma k_r} \quad \alpha\phi}{(2\sigma k_r)_1 \quad 2} .$$

Für die Beaufschlagung mit Molekülen ergibt sich daraus mit $(K_s)^2 = (2\sigma k_s)_1 / (2\sigma k_r)_1$

$$\phi_p = \overline{2\sigma k_r} (K_s)^2 P/2 , \quad (2.28a')$$

und für die Beaufschlagung mit Atomen

$$\phi_p = \frac{\overline{2\sigma k_r}}{(2\sigma k_r)_1} \frac{\alpha_a \phi_a}{2} . \quad (2.28b')$$

Die Tatsache, daß die Permeationsflußdichte im Falle atomarer Beaufschlagung von der Freisetzungsratenkonstanten der Eintrittsseite abhängt, läßt sich dazu ausnutzen, durch Umkehrung der Permeationsrichtung das Unsymmetrieverhältnis zu bestimmen. Im Falle einer molekularen Beaufschlagung bewirkt die Umkehrung der Permeationsrichtung keine Änderung der Permeationsflußdichte in diesen Grenzfällen (siehe Gl.(2.27a') und Gl.(2.28a')).

Im Übergangsbereich jedoch ist sie abhängig von der Permeationsrichtung, weil der in C kubische Term nicht vernachlässigt werden kann und der Verlauf von dem Verhältnis $\overline{2\sigma k_r}/(2\sigma k_r)_2$ abhängt. Dieses Verhältnis beschreibt die Unsymmetrie der Oberflächen hinsichtlich der Freisetzungsratenkonstanten von Wasserstoff.

Im Falle $(2\sigma k_r)_1 = (2\sigma k_r)_2$ ergibt sich der in Abb.2.12 gezeigte Verlauf (mittlere Kurve: $(2\sigma k_r)_1/(2\sigma k_r)_2 = b = 1$) entsprechend der durchgezogenen Linie der Abb.2.9, der Beziehung für eine symmetrische Membran.

Der Einfluß der Unsymmetrie auf die Permeationsflußdichte läßt sich einfach übersehen, wenn z.B. $(2\sigma k_r)_2$ größer bzw. kleiner als $(2\sigma k_r)_1$ wird. Im Falle $(2\sigma k_r)_2 > (2\sigma k_r)_1$ ($b < 1$) ist die Permeationsflußdichte größer als im Falle $(2\sigma k_r)_2 = (2\sigma k_r)_1$. Das ist in der Abb.2.12 mit $(2\sigma k_r)_2 = 10(2\sigma k_r)_1$ (obere Kurve) gezeigt. Im Falle $(2\sigma k_r)_2 < (2\sigma k_r)_1$ ($b > 1$) ist die Permeationsflußdichte kleiner als im Falle $(2\sigma k_r)_2 = (2\sigma k_r)_1$. Die Abbildung zeigt das Beispiel $(2\sigma k_r)_2 = (2\sigma k_r)_1/10$ (untere Kurve). Im Einschub sind weitere Fälle für $b = (2\sigma k_r)_1/(2\sigma k_r)_2$ zwischen 10 und 1/10 vergrößert gezeigt. Man sieht, daß der zu erwartende Einfluß durch eine Unsymmetrie im Übergangs-

bereich deutlich ist. Das Unsymmetrieverhältnis b muß jedoch große Werte erreichen, um die Unterschiede aus den experimentellen Fehlergrenzen herauszuheben. Beispiele dazu sind in Kap.7.3 beschrieben.

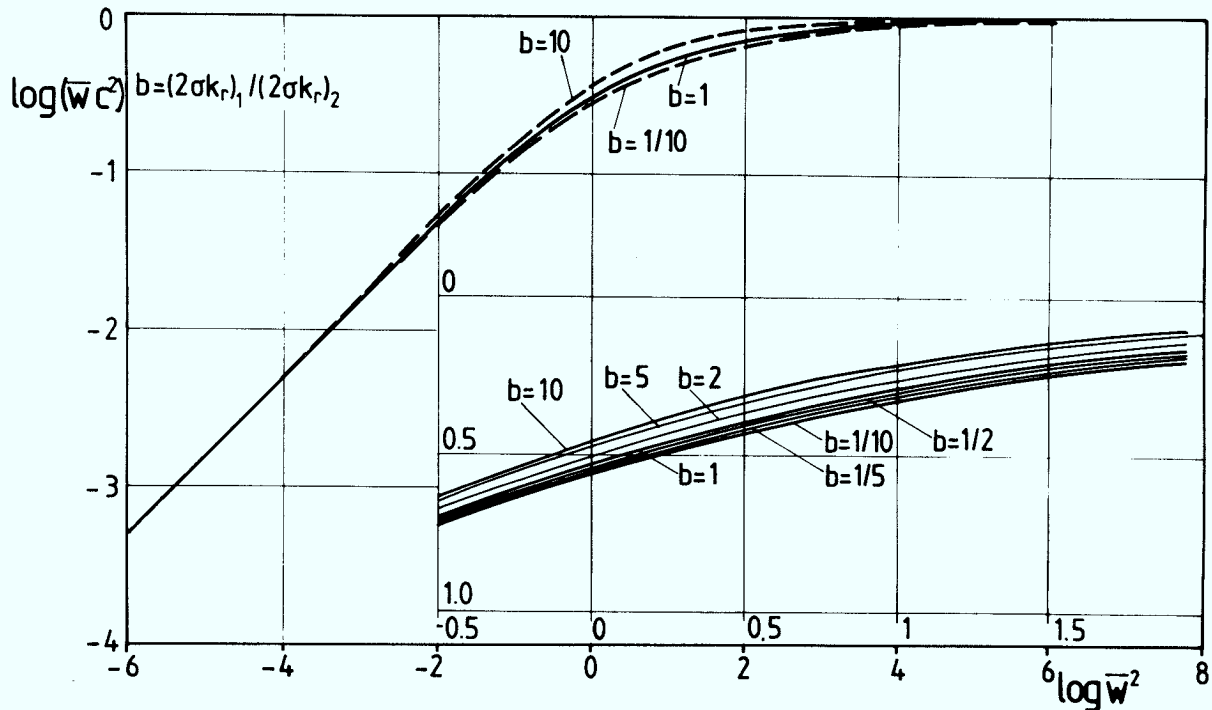


Abb.2.12 Doppelt logarithmische Auftragung der für eine unsymmetrische Membran allgemein gültigen Gl.(2.23'): $\bar{w}C^2$ als Funktion von $\bar{w}^2$. Die untere Linie entspricht dem Fall $b=(2\sigma k_r)_1/(2\sigma k_r)_2 = 1/10$, die obere $b=10$. Die durchgezogene Linie entspricht $(2\sigma k_r)_1=(2\sigma k_r)_2$, d.h. einer symmetrischen Membran. Im Einschub sind weitere Fälle für verschiedene b gezeigt.

2.5.2 INSTATIONÄRER FALL

2.5.2.1 Diffusionskonstante D

Auch im Falle einer unsymmetrischen Membran läßt sich die Diffusionskonstante D aus der zeitlichen Entwicklung der Permeationsflußdichte $\phi_p(t)$ bzw. aus ihrem Integral über die Zeit $I(t) = \int_0^t \phi_p(t) dt$ in $W \gg 1$ -Bereich bestimmen (siehe Kap.2.4.2.1).

Im Falle molekularer Beaufschlagung und für $W \rightarrow \infty$ entwickelt sich die Flußdichte ϕ_p unabhängig von der Permeationsrichtung. Für die stationäre Permeation gilt die Richardson-Gleichung. Die ratenbestimmende Diffusionskonstante D hängt dann gemäß der einfachen Beziehung (2.29) von der Verzögerungszeit τ ab.

Wenn man jedoch Permeationsmessungen im Übergangsbereich ($0.1 \leq \bar{W} \leq 30$) durchführt, so erhält man unterschiedliche Verzögerungszeiten τ^* für die beiden Richtungen $1 \rightarrow 2$ bzw. $2 \rightarrow 1$, da die Oberflächeneigenschaften die Rate mitbestimmen.

Als Beispiel zeigt Abb.2.13 zwei im Übergangsbereich $\bar{W} \approx 1$ bei molekularer Beaufschlagung durchgeführte Permeationsmessungen. Aufgetragen sind die für die beiden Richtungen beobachteten Permeationsflußdichten ϕ_p in willkürlichen Einheiten als Funktion der Zeit in Minuten. Der im Gaseinlaßsektor eingestellte Moleküldruck betrug 5.2×10^{-3} mbar. Man sieht zunächst, daß die stationären Werte unterschiedlich sind, wie das nach Gl.(2.23') in Kap.2.5.1 erwartet wird (siehe Abb.2.12). Ist die Freisetzungsratenkonstante auf der Austrittsseite niedriger, d.h. $(2\sigma k_r)_2$ kleiner als $(2\sigma k_r)_1$, so wird auch die erreichte stationäre Flußdichte kleiner (Fall $1 \rightarrow 2$). In diesem Fall entwickelt sich jedoch die Permeationsflußdichte $\phi_{p,2}$ schneller, d.h. der stationäre Zustand wird eher erreicht als bei umgekehrter Permeationsrichtung. Eine größere Freisetzungsratenkonstante auf der Eintrittsseite entspricht nämlich auch

einer höheren Eintrittsratenkonstanten $(2\sigma k_s)_1$ (Gl.(2.20)); dies führt zu einer schnellen Diffusion ins Gitter hinein und daher zu einer schnelleren Einstellung des stationären Permeationszustandes. Das ist gerade aus der Abb.2.13 zu sehen: die Konstante $(2\sigma k_s)_1$ ist größer als die Konstante $(2\sigma k_s)_2$.

Entsprechend sind die aus solchen Experimenten bestimmten Verzögerungszeiten $(\tau^*)_1$ und $(\tau^*)_2$ kleiner oder größer als die im Fall einer symmetrischer Membran, streben jedoch für $W \rightarrow \infty$ gegen den gemeinsamen Grenzwert $\tau = (x_0)^2/6D$, aus dem die Diffusionskonstante D berechnet werden kann. Wählt man eine Auftragung wie in Abb.2.11, so kann die Extrapolation leicht durchgeführt werden.

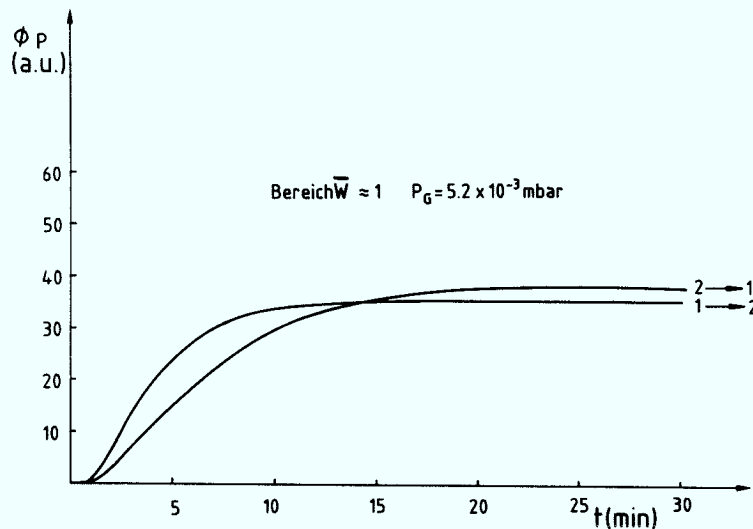


Abb.2.13 Zeitliches Verhalten der in beiden Permeationsrichtungen beobachteten Permeationsflußdichten ϕ_p in willkürlichen Einheiten. Bei gleichem Primärdruck $P_G = 5.2 \times 10^{-3}$ mbar ($\bar{W} \approx 1$) deutet der unterschiedliche Verlauf auf eine Oberflächenunsymmetrie.

2.5.2.2 Rekombinationsbestimmte Permeation

Im Falle rekombinationsbestimmter Permeation ($\bar{W} \rightarrow 0$) wird auch bei unsymmetrischen Membranen die Verteilung der Wasserstoffkonzentration innerhalb der Membran annähernd homogen (siehe Kap.2.4.2.2). Die Austrittsraten werden jedoch wegen der unterschiedlichen Ratenkonstanten $(2\sigma k_r)_1$ und $(2\sigma k_r)_2$ verschieden. Analog zur Bilanzgleichung (2.30) erhält man im Falle der unsymmetrischen Membran

$$x_o [\partial c / \partial t] = \alpha \phi - [(2\sigma k_r)_1 + (2\sigma k_r)_2] c^2(t) ; \quad (2.30')$$

$\alpha \phi$ ist die vom Zeitpunkt $t = 0$ an in die Membran eintretende Teilchenflußdichte.

Bezeichnet man die Konzentration in der Membran zur Zeit $t = 0$ und $t \rightarrow \infty$ mit $c(0) = c_A$ bzw. $c(\infty) = c_E$ und berücksichtigt, daß für Zeiten $t \rightarrow \infty$ ($\partial c / \partial t = 0$) wird, so folgt

$$\alpha \phi = [(2\sigma k_r)_1 + (2\sigma k_r)_2] (c_E)^2 . \quad (2.31')$$

Aus der Gl.(2.30') ergibt sich dann die zeitliche Entwicklung der Konzentration $c(t)$ gemäß folgender Formel:

$$\ln \left[\frac{[c(t) + c_E] [c_A - c_E]}{[c(t) - c_E] [c_A + c_E]} \right] = 2 [(2\sigma k_r)_1 + (2\sigma k_r)_2] c_E t / x_o . \quad (2.32')$$

Schaltet man die Flußdichte $\alpha \phi$ ab, so sinkt die Konzentration $c(t)$ gemäß folgender Gleichung:

$$1/c(t) - 1/c_A = [(2\sigma k_r)_1 + (2\sigma k_r)_2] t / x_o . \quad (2.33')$$

c_A ist hier die in der Membran zum Zeitpunkt des Abschaltens vorliegende Konzentration.

Man sieht, daß die beiden Gl.(2.32') und (2.33') für $c(t)$ hinsichtlich der Ratenkonstanten $(2\sigma k_r)_1$ und $(2\sigma k_r)_2$ symmetrisch sind: eine Umkehrung der Permeationsrichtung hat keinen Einfluß auf die zeitliche Entwicklung $c(t)$, sofern sich c_E bzw. c_A unabhängig davon einstellen, welche Seite beaufschlagt wird. Dies ist jedoch nur bei atomarer Beaufschlagung der Fall, weil dann die eintretende Teilchendichte $\alpha\phi = \alpha_a\phi_a$ nicht von der Oberflächeneigenschaften abhängt. Bei molekularer Beaufschlagung wird hingegen $\alpha\phi$ und damit c_E in Gl.(2.31') von der Richtung abhängig. Dies wird im folgenden eingehender beschrieben.

In der Tab.2.1 ist das zeitliche Verhalten der Konzentration c vom Wasserstoff im Membranzvolumen und der Permeationsflußdichte ϕ_p schematisch zusammengefaßt. Hierbei hängt ϕ_p nicht nur von der Konzentration c , sondern auch von $2\sigma k_r$ ab. Als Beispiel wird der Fall $(2\sigma k_r)_1 > (2\sigma k_r)_2$ betrachtet. Auf die Membran treffen sowohl molekularer (3.Spalte) als auch atomarer (4.Spalte) Wasserstoff auf. Man beginnt für beiden Fälle bei der Zeit $t=0$ mit einer leeren Membran: $c_A=0$, d.h. mit $\phi_p=0$. Während der Beaufschlagung mit molekularem Wasserstoff ($t>0$) zeigen die Volumenkonzentrationen ein unterschiedliches zeitliches Verhalten, da die eindringende Flußdichte $\alpha\phi = 2\sigma k_s P$ von den Oberflächeneigenschaften und damit von der Beaufschlagungsseite abhängen. Für den hier angenommenen Fall $(2\sigma k_r)_1 > (2\sigma k_r)_2$ ist auch $(2\sigma k_s)_1 P > (2\sigma k_s)_2 P$ und folglich $c(t)_{1 \rightarrow 2} > c(t)_{2 \rightarrow 1}$. Die zeitliche Entwicklung der Permeationsflußdichte ist entsprechend unterschiedlich, gemäß Gl.(2.5): $\phi_p = 2\sigma k_r c^2$.

Wenn der stationäre Zustand erreicht ist ($t \rightarrow \infty$), stellen sich Endkonzentrationen $c_{E,1 \rightarrow 2}$ und $c_{E,2 \rightarrow 1}$ im Verhältnis $\sqrt{(2\sigma k_r)_1 / (2\sigma k_r)_2}$ ein. Dies führt dazu, daß für $W \rightarrow 0$ die Permeationsflußdichten $\phi_{p,2}$ und $\phi_{p,1}$ gleich werden (siehe Gl.(2.28a')).

Nun wird die Primärseite bei der neuen Zeit $t=0$ evakuiert; hierbei ist die Anfangskonzentration c_A im Volumen von der Vorgeschichte der Beaufschlagung bestimmt. Dies bedeutet, daß nach dem Evakuieren ($t>0$) die Konzentrationen gemäß Gl.(2.33') unterschiedlich schnell sinken, je nachdem von welcher Seite die molekulare Beaufschlagung erfolgt war. Die Permeations-

flußdichte $\phi_{p,2}$ auf der Seite mit der niedrigeren Austrittsratenkonstanten ergibt sich kleiner als $\phi_{p,1}$.

Unsymmetrie		$(2\sigma k_r)_1 > (2\sigma k_r)_2$	
Beaufschlagung		Moleküle	Atome
Gl. (2.31')	$t = 0$	$c_A = 0$	$c_A = 0$
		$\phi_p = 0$	$\phi_p = 0$
	$0 < t < \infty$	$c(t) > c(t)$ $1 \rightarrow 2 \quad 2 \rightarrow 1$	$c(t) = c(t)$ $1 \rightarrow 2 \quad 2 \rightarrow 1$
		$\phi_{p,2} > \phi_{p,1}$	$\phi_{p,2} < \phi_{p,1}$
	$t \rightarrow \infty$	$c_E > c_E$ $1 \rightarrow 2 \quad 2 \rightarrow 1$	$c_E = c_E$ $1 \rightarrow 2 \quad 2 \rightarrow 1$
		$\phi_{p,2} = \phi_{p,1}$	$\phi_{p,2} < \phi_{p,1}$
Gl. (2.32')	$t = 0$	$c_A = c_E$ (z.B.)	$c_A = c_E$ (z.B.)
	$0 < t < \infty$	$c(t) > c(t)$ $1 \rightarrow 2 \quad 2 \rightarrow 1$	$c(t) = c(t)$ $1 \rightarrow 2 \quad 2 \rightarrow 1$
		$\phi_{p,2} < \phi_{p,1}$	$\phi_{p,2} < \phi_{p,1}$

Tab.2.1 Zusammenfassung des Zeitverhaltens der Konzentrationen und der Permeationsflußdichten bei einer unsymmetrischen Membran für den Fall $(2\sigma k_r)_1 > (2\sigma k_r)_2$ bei Beginn einer Beaufschlagung (Gl.(2.32')) oder nach ihrer Abschaltung (Gl.(2.33')). Sowohl molekulare als auch atomare Beaufschlagung sind betrachtet.

Nun wird die Membran mit atomarem Wasserstoff beaufschlagt. Bei $t=0$ ist im Volumen noch kein Wasserstoff vorhanden: es gilt $c_A=0$ und $\phi_p=0$. Nach dem Einschalten der Beaufschlagung ($t>0$) stellt sich im Volumen eine richtungsunabhängige Konzentration $c(t)$ ein, da die eintretende Flußdichte $\alpha\phi=\alpha_a\phi_a$ nicht von Oberflächeneigenschaften abhängt. Anders ist es für die Permeationsflußdichte ϕ_p , die gemäß Gl.(2.5) von den entsprechenden Aus-

trittsratenkonstanten bestimmt wird: $\phi_{p,2} < \phi_{p,1}$. Dieses Verhalten bleibt im stationären Fall ($t \rightarrow \infty$) unverändert.

Auch nach dem Abschalten der atomaren Beaufschlagung ist der zeitliche Abfall von $c_{1 \rightarrow 2}$ und $c_{2 \rightarrow 1}$ gleich und unabhängig von der ursprünglichen Seite der Beaufschlagung. Da jedoch die Austrittsratenkonstanten unterschiedlich sind ($(2\sigma k_r)_2 < (2\sigma k_r)_1$), gilt für die Permeationsflußdichten entsprechend: $\phi_{p,2} < \phi_{p,1}$.

Die gesamte Betrachtung ist jedoch nur für den Fall $W \rightarrow 0$ gültig. Der Umstand, daß die zeitliche Entwicklung der Permeationsflußdichten richtungsabhängig ist, gibt die Möglichkeit, durch Umkehrung der Permeationsrichtung die unterschiedlichen Ratenkonstanten $(2\sigma k_r)_1$ und $(2\sigma k_r)_2$ bzw. das Unsymmetrieverhältnis zu bestimmen.

3.0 PERMEATIONSAPPARATUR

3.1 ALLGEMEINES

Zur Durchführung der Permeationsmessungen wurde in wesentlichen Teilen eine schon existierende UHV-Anlage benutzt /Waelbroeck79,Rota80/ (siehe Abb.3.1). Diese besteht aus drei Teilen: Gaseinlaß-, Membran- und Analysebereich. Umbauten waren im Membranbereich erforderlich, insbesondere, um die Permeationsrichtung leicht umkehren zu können. Die symmetrische Anordnung der die Membran umgebenden vier Ventile erlaubt die Umkehrung der Permeationsrichtung durch wahlweises Öffnen diametral gegenüberliegender Ventile, ohne daß sich die Volumina im Gaseinlaß- und Analysebereich ändern. Dies bedeutet, daß bei Umkehrung der Permeationsrichtung die Meßgeräte für Druck- und Partialdruckmessung nur einmal kalibriert werden müssen. Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist, daß bei der Richtungsumkehr das Vakuum erhalten bleibt.

Die gesamte Anlage ist ausheizbar und mit versilberten Kupferdichtungen versehen. Für eine genaue Einstellung der Temperatur im Membranbereich werden PID-Regler benutzt. Die Konditionierung der gesamten Anlage wird ausführlich in Kap.4 beschrieben.

Als Basisdrucke bei Raumtemperatur werden nach einer Vorbehandlung der Apparatur im Gaseinlaßbereich Werte von ca. $P_G = 1 \times 10^{-9}$ mbar und im Analysebereich von ca. $P_A = 1 \times 10^{-10}$ mbar erreicht; der angeschlossene Membranbereich bleibt hierbei auf höherer Temperatur (400°C). Diese Drucke werden hauptsächlich durch molekularen Wasserstoff bestimmt.

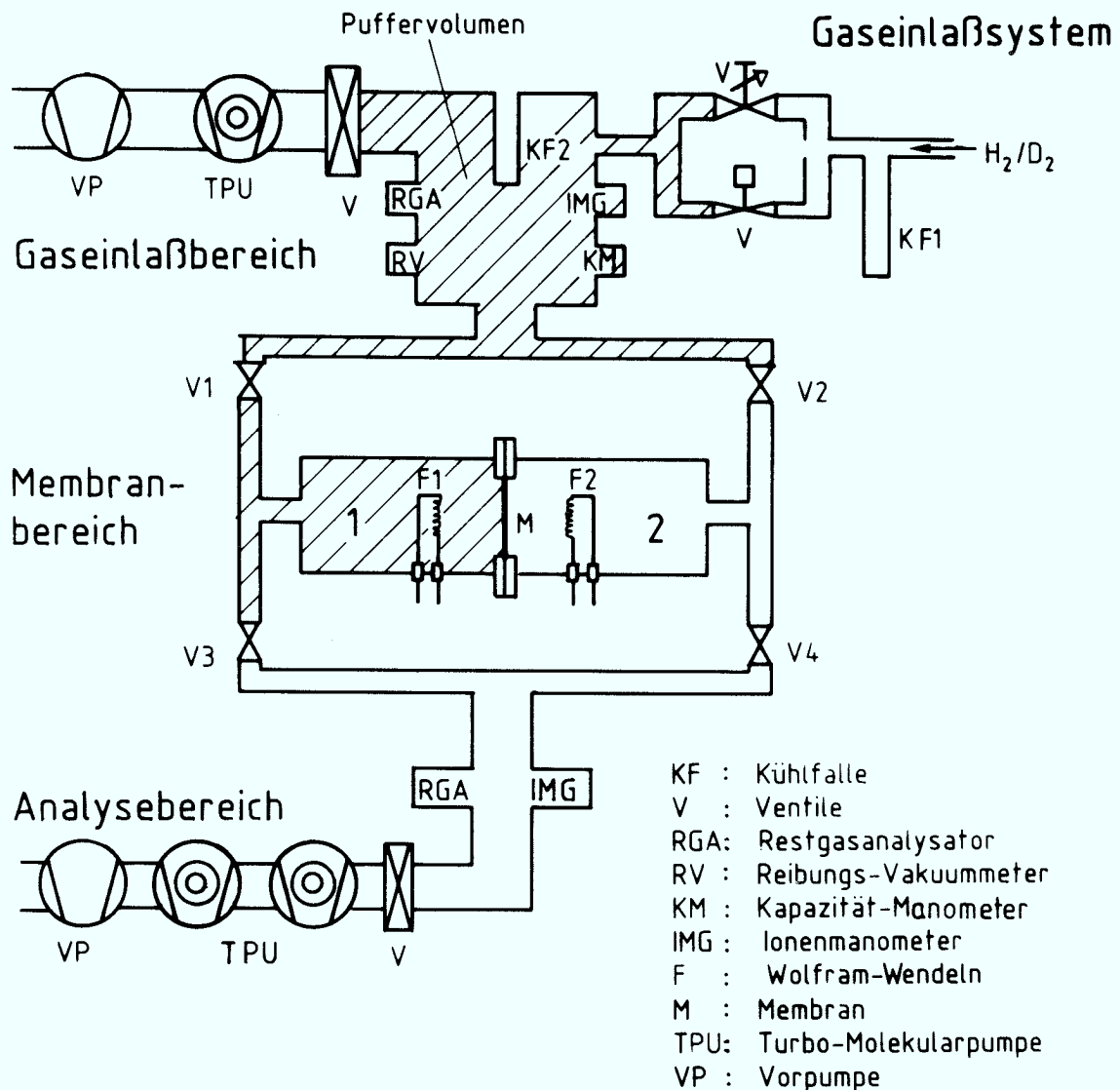


Abb.3.1 Schema der benutzten UHV-Anlage (Beschreibung im Text). Eine Umkehrung der Permeationsrichtung (1→2 und 2→1) ohne Unterbrechung des Vakuums ist durch wahlweises Öffnen von diametral gegenüberliegenden Ventilen (V1-V4) möglich. Eine schnelle Einstellung höherer Drücke sowie eine präzise Einstellung niedrigerer Drücke lassen zwei getrennte Ventile im Gaseinlaßbereich zu.

3.2 GASEINLAßBEREICH

Im Gaseinlaßbereich befinden sich die folgenden Teile und Meßgeräte:

- 1.a Der Wasserstoff (H_2 und D_2) wird direkt aus der Flasche (nominelle Reinheit 99.999%) entnommen. D_2 ist zu 97.7% isotopenrein. Er durchströmt eine Kühlfalle (KF1 in Abb.3.1), um das in der Flasche und in der Leitung noch vorhandene Wasser auszufrieren, ehe es die Einlaßventile V erreicht.
- 1.b Zum Einlassen dient ein Zwei-Wege-System mit einem Nadelventil, um Drucke kleiner als 10 mbar präzise einstellen zu können, und einem NW16-Ventil, um Druckanstiege auf 10 bis 10^3 mbar rasch vornehmen zu können.
2. Das Gas strömt dann in ein Puffervolumen von 15.3 l, in dem sich eine weitere mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle befindet (KF2), die in diesem Bereich aus den Wänden freigesetzte Verunreinigungen (H_2O, CO_2) kondensiert.
- 3.a Der Druckmessung dienen ein Kapazitätsmanometer (KM) von MKS BaratronTM (Typ 170) für die Absolutmessung im Druckbereich 10^{-2} - 10^3 mbar,
- 3.b ein auf zwei Druckbereiche umschaltbares Ionenmanometer von BALZERS (IMG 060) für die Druckbereiche 10^{-6} - 10^{-1} mbar bzw. 10^{-8} - 10^{-3} mbar,
- 3.c ein weiteres Ionenmanometer von BALZERS (IMG 040) für den Druckbereich 10^{-12} - 10^{-5} mbar,
- 3.d ein Reibungs-Vakuummeter (RV) VISCOVAC VM210 zur Kalibrierung für den Bereich 2×10^{-7} - 0.1 mbar.

4. Die Restgaszusammensetzung wird mit Hilfe eines Quadrupol-Restgasanalysators (RGA) von BALZERS (QMG 111) für den Bereich 1 - 100 amu kontrolliert.
5. Der Druck des durchströmenden Gases wird mittels einer Turbo-Molekularpumpe von PFEIFFER (TPU 500, Nennsaugvermögen 500 l/s) und einer Vorpumpe (VP) aufrecht erhalten. Die Pumpen sind durch eine Rohrleitung hohen Leitwertes (NW150) an das Puffervolumen angeschlossen. Sie können durch ein Schieberventil von VAT (NW150) vom Puffervolumen abgetrennt werden, wenn der Arbeitsdruck P höher als 10^{-3} mbar eingestellt werden soll.

Das Gas strömt über das Ventil V1 oder V2 in den Membransektor und erreicht nach der Permeation durch die Membran M über die Ventile V4 bzw. V3 den Analysebereich.

Ein Durchfluß vom Gaseinlaß- bis zum Analysebereich ist durch das Öffnen der vier Ventile möglich. Dies wurde während der Vorbehandlungsphase der Anlage bzw. der Membrankammer bei heißen Wolframwendeln angewandt.

3.3 ANALYSEBEREICH

Der Analysebereich hat ein Volumen von 5.2 l.

1. Ein Ionenmanometer (BALZERS IMG 040) dient der Druckmessung für den Bereich 10^{-12} - 10^{-3} mbar. Sein Trägerflansch wird außen mit fließendem Wasser gekühlt, um die Temperatur niedrig und konstant zu halten.
2. Zur Analyse der Restgaszusammensetzung wird ein Quadrupol-Restgasanalysator (RGA in der Abbildung) (BALZERS QMG 311) für den Bereich 1 - 100 bzw. 4 - 300 amu benutzt.

3. Zwei Turbo-Molekularpumpen (PFEIFFER TPU 200 und TPU 100) mit Vorpumpe saugen in Serie ab.

Aus dem gemessenen Druck und dem bekannten Saugvermögen wird die Permeationsflußdichte berechnet (siehe Kap.5.1).

3.4 MEMBRANBEREICH

Der Membransektor ist das Volumen innerhalb der vier Ventile V1-V4 (V1 und V2: NW16; V3 und V4: NW35). Er ist in Abb.3.2 gesondert dargestellt. Wie schon gesagt, bietet die symmetrische Anordnung der vier Ventile den Vorteil, daß die Permeationsrichtung umgekehrt werden kann durch wahlweises Öffnen diametral gegenüberliegender Ventile. Dabei kommt die Membran mit der atmosphärischen Luft nicht in Berührung. Weiterhin bleiben die verschiedenen Meßgeräte für Druck- und Partialdruckmessung, Einlaßsystem und Pumpen für beide Richtungen dieselben. Ihr Kalibrierungsfaktor für die Messungen in beiden Richtungen bleibt unverändert.

Als Beispiel ist in Abb.3.1 der primärseitig mit Gas gefüllte Raum schattiert. Die Permeationsrichtung geht in diesem Fall von 1 nach 2.

Die Membran ist ein rundes Blech aus Inconel 600, dessen Zusammensetzung in Tab.3.1 angegeben ist. Ihr Durchmesser beträgt 89.2 mm, ihre Dicke 0.2 mm. Sie ist mittels eines Elektronenstrahles in einen Trägerflansch eingeschweißt, der von beiden Seiten mit Conflat-Dichtungen versehen ist. Zur Heizung der Membran ist die gesamte Membrankammer mit Heizbänder umwickelt; die Membrankammer ist mit Glaswolle isoliert und von einem äußeren Blechkasten umgeben. Dadurch läßt sich die Temperatur homogen über den Permeationsbereich halten. PID-Regler lassen die genaue ($\pm 1^{\circ}\text{C}$) Einstellung der Temperatur zu, die an drei Stellen (Kreuze in der Abb.3.2) durch Thermofühler gemessen wird.

Ni	Cr	Fe	Mn	Si	Cu	Ti	C	P	S
73.7	15.5	9.15	.40	.31	.20	.19	.06	.008	.003

Tab.3.1 Zusammensetzung in Gewichtsprozenten der verwendeten Versuchsmembran aus Inconel 600 (Material und Analyse von Vereinigten Deutschen Metallwerken AG).

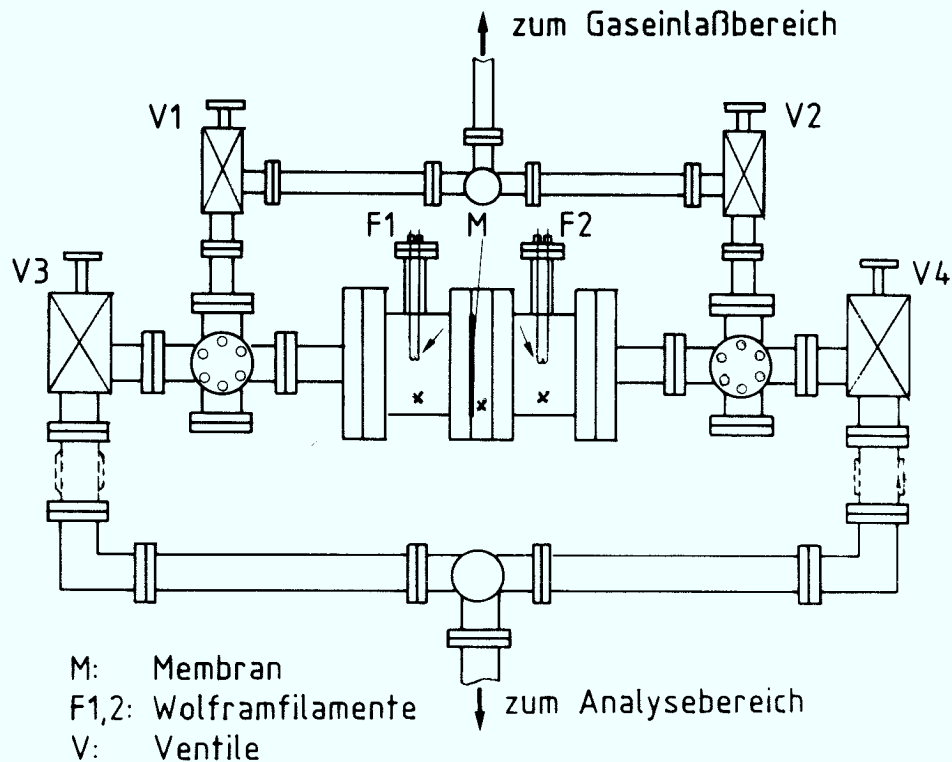


Abb.3.2 Der Membranbereich: die vier Ventile V1-V4 erlauben je nach Einstellung die Umkehrung der Permeationsrichtung. Die Membran M trennt die Permeationskammer etwa in der Mitte. Die heizbaren Filamente F1 und F2 (Pfeile) sind an Halterungsstäben aus SS 1.4306 angeschweißt. Thermofühler sind an drei verschiedenen Stellen angebracht (Kreuze).

Wegen der Einbauweise (siehe Abb.3.2) trennt die Membran die Permeationskammer nicht genau in der Mitte (Volumen-Seite F1 = 0.96 l, Volumen-Seite F2 = 1.03 l). Im Abstand von $R_1=5.4$ bzw. $R_2=5.8$ cm von den Membranoberflächen befinden sich je eine Wolfram-Wendel (Fläche 0.3 cm^2), die aus Halogen-Projektionslampen (Philips: Typ 7158, 150W, 24V) entnommen sind. Sie sind thoriert, um die Gefahr der Versprödung und des Bruches zu mindern. Als Verunreinigungen sind Ca, Si, Al (50 - 100 ppm) und C (<50 ppm) vom Hersteller angegeben. Diese Wendeln können elektrisch bis auf eine Temperatur von 2700 K geheizt werden. Die Stromzuführung erfolgt über UHV-Keramikdurchführungen in einem Trägerflansch und zwei Halterungsstäben (SS 1.4306), an deren Enden (Pfeil in der Abb.3.2) die Wolframwendeln angeschweißt sind. Wenn die Wendeln geheizt sind, wird ein Teil der Wasserstoffmoleküle durch Kontaktdissoziation in Wasserstoffatome zerlegt.

Dies wird einerseits dazu benutzt, Permeationsmessungen bei atomarer Beaufschlagung durchzuführen (Kap.6.2 bzw. 7.3.2), andererseits dient es dazu, die Membranoberflächen zu konditionieren. Darüber wird im Kap.4 ausführlich berichtet.

4.0 KONDITIONIERUNG DER ANLAGE

4.1 ALLGEMEINES

Die Materialien für die Permeationsapparatur wurden so gewählt, daß sich die Schlußfolgerungen aus den Beobachtungen auf die Verhältnisse an einem Tokamak, insbesondere TEXTOR, übertragen lassen: die Bauteile der Vakuumapparatur wurden im wesentlichen aus Edelstahl SS 1.4306 gefertigt (TEXTOR-Vakuumgefäß: SS 1.4311), die Membran bestand aus Inconel 600 (TEXTOR-Liner: Inconel 625, JET-Gefäß: Inconel 600).

Es ist bekannt /Dylla80-1/, daß solche Materialien neben Cl, S und N durch Kohlenstoff und Sauerstoff als wesentliche nichtmetallische Verunreinigungen sowohl in der oberflächennahen Schicht als auch auf der Oberfläche kontaminiert sind. Durch die übliche Vorbehandlung der Bauteile wie Beizen und Ultraschallreinigung in Frigen können im wesentlichen die an der Oberfläche bei der Bearbeitung verbliebenen groben Verunreinigungen beseitigt werden. Durch weitere Vorbehandlung mittels Ausheizen lassen sich die an der Oberfläche adsorbierten Restgase entfernen. Es bleiben jedoch die oberflächennahen Kohlenstoff- und die Oxidschichten.

Mit dem zur Permeationsmessung benutzten Wasserstoff bilden diese Verunreinigungen flüchtige Verbindungen, die abgepumpt werden müssen. Wenn sie nicht entfernt werden, schlagen sie sich wieder auf den inneren Oberflächen der Anlage - einschließlich Membran - nieder. Da die Fähigkeit der Membran, Wasserstoff aufzunehmen bzw. freizusetzen, durch Oberflächenverunreinigungen stark verändert werden kann, ist es wesentlich, vor dem Beginn der Permeationsmessungen die Apparatur in geeigneter Weise zu konditionieren.

Durch die Konditionierung soll erreicht werden, die Menge der oberflächennahen Kohlenstoff- und Sauerstoffatome so weit zu reduzieren, daß ihr Einfluß auf die Permeationsmessungen vernachlässigbar wird. Ziel ist dabei hinsichtlich des Wasserstoffrecyclings und Wasserstoffinventars Be-

dingungen anzunähern und zu reproduzieren, die denen im Tokamak TEXTOR vergleichbar sind.

Die Verfahren werden vorwiegend zur Reinigung der Membran und des membran nahen Bereichs der Apparatur angewandt. Sie sind im folgenden Abschnitt eingehender beschrieben.

Weiterhin ist eine Vorbehandlung der übrigen Vakuumapparatur erforderlich, um eine erneute Kontaminierung der Membranoberflächen zu vermeiden. Sie ist im Abschnitt 4.3 beschrieben.

4.2 VORBEHANDLUNG DER MEMBRANOBERFLÄCHEN

Als Methode für die Konditionierung der Metalloberflächen hat sich die Beaufschlagung mit atomarem Wasserstoff als erfolgreich erwiesen. Die Wasserstoffatome werden durch Kontaktdissoziation von Wasserstoffmolekülen an heißen Wolfram-Wendeln /Hickmott60/ oder durch Dissoziation in einer Glimmentladung erzeugt. Diese Atome reagieren chemisch mit den Verunreinigungen in der oberflächennahen Schicht /Dietz77/: Sauerstoff wird z.B. als Wasser /Dietz77/, Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen vom Typ $C_m H_n$ /Dietz77, Rye77/ freigesetzt. Da der Wasserstoff in das Volumen diffundiert, lassen sich Sauerstoff und Kohlenstoff aus der typischerweise 100 bis 200 Å /Kirschner76/ dicken kontaminierten oberflächennahen Schicht entfernen.

Die Bildungsrate von H_2O , CH_4 und CO wurde in Abhängigkeit der Wandtemperatur, Arbeitsdruck und Saugvermögen eingehend in Laborexperimenten untersucht /Winter80/. Beispielsweise wurden aus der Oberfläche eines Edelstahlgefäßes (SS 1.4301) bei Wandtemperatur von $200^{\circ}C$ in 10 Stunden mehrere hundert Monolagenäquivalent von Kohlenstoff und Sauerstoff entfernt. Hierbei wurde zur Erzeugung der Wasserstoffatome eine RF-unterstützte Glimmentladung (RG-Entladung) in Wasserstoff benutzt. Diese Methode wurde später erfolgreich in Tokamak TEXTOR angewandt /Winter82/.

Sehr gute Ergebnisse ergaben sich auch bei anderen Experimenten. Im Tokamak PDX (Edelstahl SS 305L/304L) setzte z.B. eine Glimmentladung in ca. 100 Stunden mehr als 100 Monolagenäquivalent Kohlenstoff in Form von CH_4 , C_2H_4 bzw. CO frei /Dylla80-2/; hierbei hatte die Wand Raumtemperatur. In Laborexperimenten wurde die Erniedrigung der Kohlenstoff- und Sauerstoffkonzentrationen mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie untersucht /Seggern80/. Die Apparatur enthielt heiße Wolframfilamente zur Erzeugung der reaktiven Wasserstoffatome. Durch eine Dosis von etwa 10^{19} Atome/cm² auf eine Metallprobe aus Nicrofer 7216 (gleiche Zusammensetzung wie Inconel 600) wurde z.B. der Kohlenstoffgehalt von ≈ 30 auf ≈ 5 at.% reduziert, während der Sauerstoffgehalt der Oberfläche typischerweise von anfänglichen 10 at.% auf ≤ 5 at.% fiel. Die Proben temperatur betrug zunächst 150°C und wurde zur Entfernung des Sauerstoffs auf 400° erhöht.

In dieser Arbeit wird die Konditionierung der untersuchten Membranoberflächen und ihrer Umgebung durch die Beaufschlagung der Wände mit atomarem Wasserstoff durchgeführt. Nachdem molekularer Wasserstoff im Durchstrom eingelassen wird, werden die vor den Membranoberflächen angebrachten Wolfram-Wendeln auf eine Temperatur von ca. 2000 K gebracht. Der Moleküll- druck ist im Gaseinlaßbereich $P_G = 2 \times 10^{-3}$ mbar; im Analysebereich stellt er sich - durch die engen Leitungsquerschnitte bedingt - auf etwa $P_A = 2 \times 10^{-5}$ mbar ein.

Die zunehmende Verarmung der Oberfläche an Verunreinigungen läßt sich an der ständigen Zunahme der stationären Permeationsflußdichte erkennen, die sich zu einem bestimmten Primärdruck einstellt. Gleichzeitig beobachtet man durch eine Analyse des Massenspektrometers die Reduktion der entsprechenden Partialdrucke.

Die Abhängigkeit der stationären Permeationsflußdichte ϕ_p vom Konditionierungszustand zeigt Abb.4.1. Die Werte des Verhältnisses $\phi_p/P_G^{1/2}$ als Funktion vom Primärdruck P_G sind doppelt logarithmisch aufgetragen. Wie im Kap.2.4.1 (Abb.2.9) ausgeführt, erwartet man in einer solchen Darstellung Kurven, die - von niedrigen Drucken ausgehend - mit der Steigung 1/2 beginnen, und bei höheren Drucken die Steigung Null erreichen. Wenn die Membran noch nicht hinreichend von Sauerstoff und Kohlenstoff befreit

oder z.B. wegen eines Lufteinbruches reoxidiert ist, stellen sich die stationären Permeationsflußdichte erheblich niedriger ein als im konditionierten Zustand. Dies ist in der Abb.4.1 z.B. am Tag 3.11. - Anfang der Konditionierung - deutlich zu sehen.

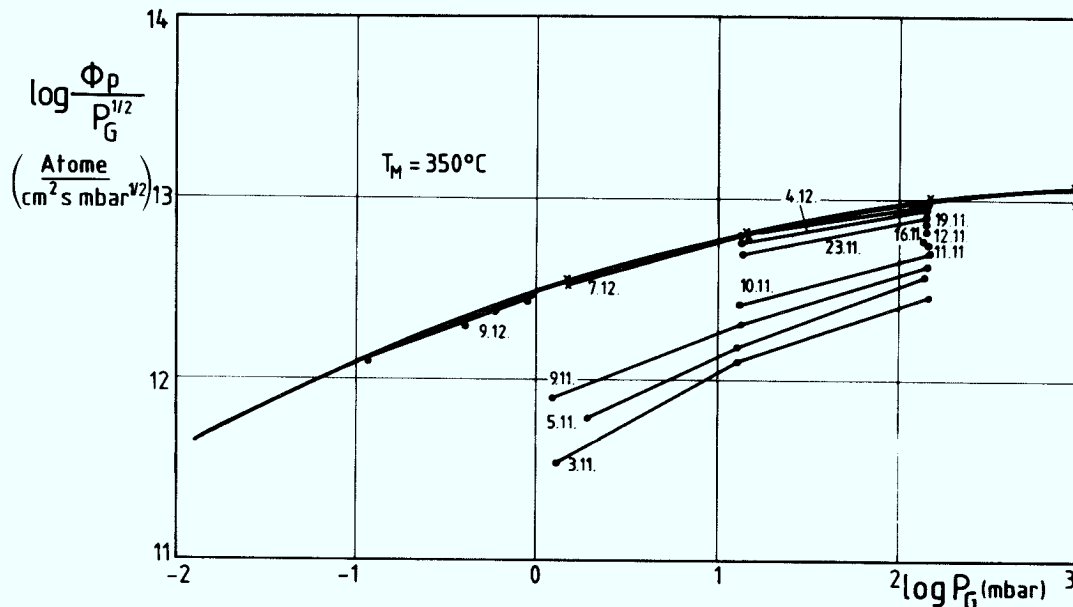


Abb.4.1 Zeitlicher Verlauf des Konditionierungszustandes während Messungen der Permeationsflußdichte ϕ_p . Der "saubere" Zustand der Membranoberflächen (Kreuze mit durchgezogener Linie) wird bei einer Behandlung mit atomarem Wasserstoff bei $T_M = 350^\circ\text{C}$ bzw. 400°C nach ca. vier Wochen erreicht.

Trotzdem folgen sie einen Verlauf ähnlich der theoretischen Erwartung gemäß der Gl.(2.23). Im Gegensatz dazu ist die zeitliche Entwicklung der Permeationsflußdichte von den auf der Oberfläche vorhandenen Verunreinigungen noch stark beeinflusst; insbesondere ist die Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustand verlängert.

Mit Weiterführung der Konditionierung, zum Teil über mehreren Wochen, erreicht jedoch die sich zu einem bestimmten Druck einstellende Permeationsflußdichte einen oberen Grenzwert, der sich nicht weiter erhöht. Dieser wird als Bezugswert für alle späteren Messungen genommen. Eine

solche Bezugskurve ist in der Abbildung durch Kreuze markiert. Die unterste Kurve entspricht dem Membranzustand bei Beginn der Konditionierung bei einer Temperatur von 350°C. Man sieht, daß die stationären Flußdichten verhältnismäßig langsam steigen. Nach etwa drei Wochen wurde daher die Temperatur während der atomaren Beaufschlagung auf 400°C erhöht, was zu einer Beschleunigung der chemischen Prozesse führte. Schließlich wurde nach etwa vier Wochen und einer gesamten Dosis von 6.6×10^{16} Atome/cm² die Bezugskurve erreicht. Im folgenden wird dieser Zustand als "sauberer" Zustand der Membranoberfläche bezeichnet. Er läßt sich durch weitere Konditionierung mit der geschilderten Methode nicht mehr meßbar verbessern. Daher sind die in diesem Zustand der Membran durchgeführten Messungen vergleichbar.

Die Ergebnisse lassen sich insbesondere auch auf den Tokamak TEXTOR übertragen, in dem die Konditionierung der ersten Wand nach ganz ähnlichen Kriterien durchgeführt wurde.

4.3 VORBEHANDLUNG DER VAKUUMAPPARATUR

Wie eingangs schon gesagt wurde, ist eine ausreichende Konditionierung der Primär- und Sekundärseite der Anlage auch wichtig. Diese Bereiche könnten sonst eine Quelle von Verunreinigungen für die Membranoberflächen darstellen.

Der erste Schritt der Behandlung besteht darin, die gesamte Anlage auszuheizen. Hierzu werden der Gaseinlaß- und der Analysebereich auf etwa 200°C gebracht. Höhere Temperaturen schädigen die äußeren Anschlüsse an den Verkabelungen. Der Membranbereich wird auf eine Temperatur von etwa 400°C geheizt. Höhere Temperaturen wurden vermieden, weil die Kupferdichtungen zu oxidieren begannen. Bei den gewählten Temperaturen desorbieren Restgase und Wasser von der Oberflächen und können abgepumpt werden. Es hat sich gezeigt, daß das wiederholte Einlassen von Wasserstoff in die heiße Apparatur und das Wiederabpumpen ("Spülen") die Rate der entstehenden Verunreinigungsmoleküle nicht wesentlich erhöht hat.

Eine deutliche Absenkung der Verunreinigungskonzentration gegenüber dem Wasserstoffanteil erfolgt jedoch dann, wenn die Anlage anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und die im Puffervolumen vorhandene Kühlfalle in Betrieb genommen wird. Im Restgas ergibt sich dann ein Verhältnis der Partialdrucke z.B. Wasser zu Wasserstoff von weniger als 1 zu 10 im Druckbereich zwischen 10^{-8} und 10^{-9} mbar. Im Verlaufe der Experimente nahm der Wasserpartialdruck noch wesentlich ab ($\leq 10^{-11}$ mbar).

Tab.4.1 zeigt die Partialdrucke in mbar der dominanten Komponenten in der Zusammensetzung des Restgases bei Raumtemperatur vor und nach einer Behandlung. Der endgültige Zustand war jedoch noch nicht erreicht.

Dominante Komponente	H ₂	CH ₄	H ₂ O	CO	CO ₂
Gaseinlaßbereich					
1) Vor der Behandl. Basisdruck: 3.2×10^{-7} mbar Partialdruck:	2.4×10^{-7}	3.9×10^{-9}	2.5×10^{-8}	4.4×10^{-8}	7.8×10^{-9}
2a) Nach der Behandl. (ohne Kühlfalle) Basisdruck: 1.8×10^{-8} mbar Partialdruck:	1.4×10^{-8}	8.7×10^{-11}	2.1×10^{-9}	1.2×10^{-9}	2.2×10^{-10}
2b) Nach der Behandl. (mit Kühlfalle) Basisdruck: 1.9×10^{-8} mbar Partialdruck:	1.7×10^{-8}	3.6×10^{-11}	1.5×10^{-9}	8.5×10^{-10}	1.4×10^{-10}
Analysebereich					
1) Vor der Behandl. Basisdruck: 3.8×10^{-8} mbar Partialdruck:	2.5×10^{-8}	-	9.2×10^{-9}	2.9×10^{-9}	1.3×10^{-9}
2) Nach der Behandl. Basisdruck: 6.0×10^{-9} mbar Partialdruck:	5.0×10^{-9}	-	4.7×10^{-10}	3.0×10^{-10}	2.3×10^{-10}

Tab.4.1 Dominante Komponenten des Restgases bei Raumtemperatur vor und nach einer Behandlung bei hohen Temperaturen. Angegeben sind die Partialdrucke und die Basisdrucke (Referenz) in mbar. Im Gaseinlaßbereich wurden die Drucke erst ohne (Fall 2a) und dann mit Kühlfalle (Fall 2b) abgelesen. Durch weitere Konditionierung erreichte der Basisdruck im Gaseinlaß- und im Analysebereich weitgehend bessere Werte (siehe Text).

Danach wurde die Behandlung fortgeführt, und Werte von $<2 \times 10^{-9}$ mbar im Gaseinlaßbereich und $<4 \times 10^{-10}$ mbar in Analysebereich wurden erreicht. In der Tabelle sieht man, daß die im Gaseinlaßbereich abgelesenen Partialdrucke beim Aktivieren der Kühlfalle um etwa den Faktor 1.5 bis 2 sinken (Fall 2b). Die Basisdrucke dienen hauptsächlich als Referenzwerte für die Partialdrucke.

Eine solche Vorbehandlung der Anlage durch das Ausheizen und die darauf folgende Abkühlung auf Raumtemperatur reicht aus, um die Membranoberflächen nicht wieder zu kontaminieren. Es wurde jedoch streng darauf geachtet, daß die Membran ständig bei einer höherer Temperatur blieb als die übrige Vakuumapparatur, und daß die stationären Permeationsflußdichten die dem "sauberen" Zustand entsprechenden Grenzwerte einhielten. Die Partialdrucke im Restgas wurden hierbei laufend kontrolliert. Durch die Beachtung dieser Maßnahmen lassen sich die bei verschiedenen Meßkampagnen gewonnenen Meßwerte miteinander vergleichen.

5.0 MOLEKÜLDRUCKMESSUNG UND BESTIMMUNG DER ATOMAREN BILDUNGSRATE

5.1 KALIBRIERUNG DER DRUCKMEßGERÄTE UND BESTIMMUNG DES SAUGVERMÖGENS

Das Ionenmanometer im Gaseinlaßbereich wurde sowohl gegen das Kapazitätsmanometer von MKS BaratronTM (Typ 170) als auch gegen das Reibungs-Vakuummeter VISCOVAC VM210 kalibriert.

Mit dem Kapazitätsmanometer wird der wahre Druck aus der druckabhängigen Durchbiegung einer dünnen, metallischen Membran bestimmt, die sich im Meßkopf zwischen zwei Elektroden befindet. Die Änderung der Kapazität der Elektroden wird gemessen und als Drucksignal angezeigt. Diese Druckmessung ist nahezu absolut und unabhängig von der Gasart. Der in dieser Anlage empfindlichste Meßkopf konnte Druckänderungen von ca. 10^{-4} mbar nachweisen.

Das Prinzip des Reibungs-Vakuummeters basiert darauf, daß die Gasreibung im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-1} mbar druckabhängig ist. Beim VISCOVAC VM210 wird als Meßelement eine kleine Stahlkugel (SS 1.4034) verwendet, die in einem Magnetfeld berührungslos aufgehängt ist und mit hoher Geschwindigkeit rotiert (Anfangsgeschwindigkeit etwa 400 Hz). Der Druck wird aus der druckabhängigen Bremsung dieser Stahlkugel abgeleitet. Diese Druckmessung ist absolut, allerdings von der Art des Gases abhängig. Daher muß bei der Vorprogrammierung die Molekülmasse des zu untersuchenden Gases eingegeben werden. Die angegebene Meßbereichsgrenzen sind 2×10^{-7} und 0.1 mbar; bei der unteren Grenze beträgt die Meßunsicherheit $\leq 10^{-7}$ mbar, bei der oberen $\leq 10^{-4}$ mbar.

Abb.5.1 zeigt die Ergebnisse in Form von Eichkurven. Aufgetragen ist der wahre Druck (P_{wahr}) in mbar als Funktion der am Ionenmanometer abgelesenen

Druckwerte P . Die Kurven a entsprechen der Kalibrierung gegen das Kapazitätsmanometer, die Kurven b der gegen das Reibungsmanometer. Das kalibrierte Meßgerät im Gaseinlaßbereich ist das Ionenmanometer IMG 060 (Index 1). Da die beiden Kalibrierungsmeßgeräte auch im Gaseinlaßbereich angeschlossen sind, reichen die Kurven a1 und b1 bis zu der gemeinsamen Grenze von ca. 0.1 mbar. Durch die engen Leitungsquerschnitte zwischen Gaseinlaß- und Analysebereich reicht jedoch die Kalibrierungskurve für das dort benutzten Ionenmanometer IMG 040 (Index 2) nur bis ca. 5×10^{-3} mbar.

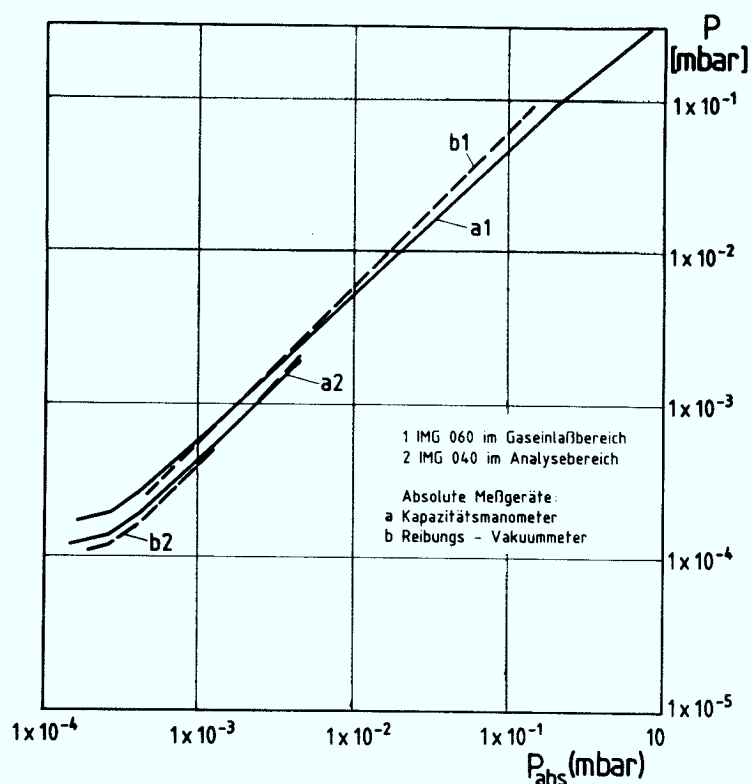


Abb.5.1 Eichkurven für die bei den Experimenten benutzten Meßgeräte. Der wahre Druck (a: Kapazitäts-, b: Reibungsmanometer) ist als Funktion der zwei zu kalibrierenden Ionenmanometer (1 und 2) aufgetragen.

Man sieht, daß im zugänglichen Kalibrierungsbereich ($P=5 \times 10^{-4}$ bis ≈ 0.1 mbar für das erste und $P=5 \times 10^{-4}$ bis 5×10^{-3} mbar für das zweite) die zu den beiden Standards gehörigen Eichkurven nur wenig voneinander abweichen. Ihr arithmetisches Mittel wurde daher als wahrer Druck genommen. Die Linearität wurde auch in dem der Kalibrierung nicht zugänglichen Bereich ($P \leq 3 \times 10^{-4}$ mbar) mit dem Faktor $P_{\text{wahr}}/P = 1.8$ für die obere Kurve (IMG 060 im Gaseinlaßbereich) und mit dem Faktor 2.2 für die untere (IMG 040 im Analysebereich) angenommen.

Das Saugvermögen der Pumpe in Analysebereich wurde für Wasserstoff und Deuterium experimentell bestimmt. Mit Hilfe von zwei für Helium kalibrierten Testlecks (4.1×10^{-4} und 5.5×10^{-4} mbarℓ/s) ergaben sich die folgenden Werte:

$$\begin{aligned} \text{für H}_2 \quad S_p &= (1.1 \pm 0.2) \times 10^5 \text{ (cm}^3\text{/s) und} \\ \text{für D}_2 \quad S_p &= (9.3 \pm 0.2) \times 10^4 \text{ (cm}^3\text{/s) .} \end{aligned}$$

Die Messungen wurden im Analysebereich mit einem Ionenmanometer durchgeführt. Die Eichfaktoren für Testlecks bei den verschiedenen Gasen sind von der Herstellerfirma angegeben. Bei der Auswertung der Messungen hat sich jedoch ergeben, daß die Eichfaktoren für He bzw. H_2 um ca. 20% von den angegebenen entfernt sind. Dementsprechend sind die gewonnenen Werte der Saugvermögen möglicherweise um ca. 20% zu groß erfaßt worden.

Aus dem so bestimmten Saugvermögen und dem gemessenen Druck im Analysebereich wird dann die Permeationsflußdichte ϕ_p berechnet. Die Permeationsflußdichte ϕ_p ist direkt der im Analysebereich abgelesenen bzw. durch den Eichfaktor korrigierten Differenz $\Delta P = (P_A - P_O)$ zwischen dem Druck P_A und dem Basisdruck P_O proportional:

$$\phi_p = 2nS_p/S_O \propto 2\Delta P S_p/T_{IM}S_O \quad (\text{Atome/cm}^2\text{s}) ; \quad (5.1)$$

dabei sind $n = 7.24 \times 10^{18} \Delta P/T_{IM}$ (Moleküle/cm³) die am Ionenmanometer gemessene Teilchendichte (ΔP in mbar, T_{IM} - Temperatur des Ionenmanometers -

in K), S_p (cm^3/s) das am Ionenmanometer im Analysebereich gemessene Saugvermögen, S_o (cm^2) die geometrische Membranoberfläche; der Faktor 2 zählt die Zahl der Moleküle in Atomen.

5.2 BESTIMMUNG DER ATOMAREN BILDUNGSRATE AUS DER PUMPWIRKUNG DER MEMBRAN

5.2.1 BESTIMMUNG DER TEMPERATUR DER WOLFRAMWENDELN

Um Permeationsexperimente unter atomarer Beaufschlagung der Membran durchführen zu können, müssen die Wasserstoffmoleküle zuvor an den heißen Flächen der zu diesem Zweck eingebauten Wolframwendeln eine Kontaktdissoziation erleiden. Die entstehende Flußdichte von Wasserstoffatomen hängt empfindlich sowohl von der Temperatur der Wendel als auch vom herrschenden Moleküldruck ab. Daher wurde die Temperatur der elektrisch geheizten Wendeln in Abhängigkeit von der angelegten Heizspannung pyrometrisch bestimmt.

In zwei Meßreihen, die im Abstand von zwei Wochen durchgeführt wurden, wurde die Temperatur T_F der Wendeln zwischen $T = 1350$ K und 2750 K variiert. Hierzu wurde die über einen Regeltransformator angelegte Spannung zwischen 1 und 15 V verändert und die Filamenttemperatur mit dem Pyrometer gemessen. Die Abb.5.2 zeigt die Ergebnisse für die beiden Wendeln. Die Filamenttemperatur in $^{\circ}\text{C}$ (linke Skala) und in K (rechte Skala) ist als Funktion der angelegten Spannung U in Volt aufgetragen. Die Punkte entsprechen den Messungen am Filament 1, die Vierecke denen am Filament 2.

Der sich zu der angelegten Spannung einstellende Strom hängt vom Widerstand der Wendel bzw. des Stromkreises ab. Die von uns benutzten nominell

gleichen Filamente (Philips: Typ 7158, 150W, 24V) sind in der Tat doch nicht identisch. Bei gleicher angelegter Spannung und gleichem Strom ist die gemessene Temperatur unterschiedlich: das Filament 1 bleibt bei gleicher Spannung von ≤ 11 V um etwa 30-50 K kälter als Filament 2 (Abb.5.2). Dies erniedrigt die Rate der durch Kontaktdissoziation erzeugten Atome. Bei Temperaturen oberhalb ≈ 2100 °C wird die Abweichung größer. Für die Experimente wurden daher geringere Temperaturen eingestellt.

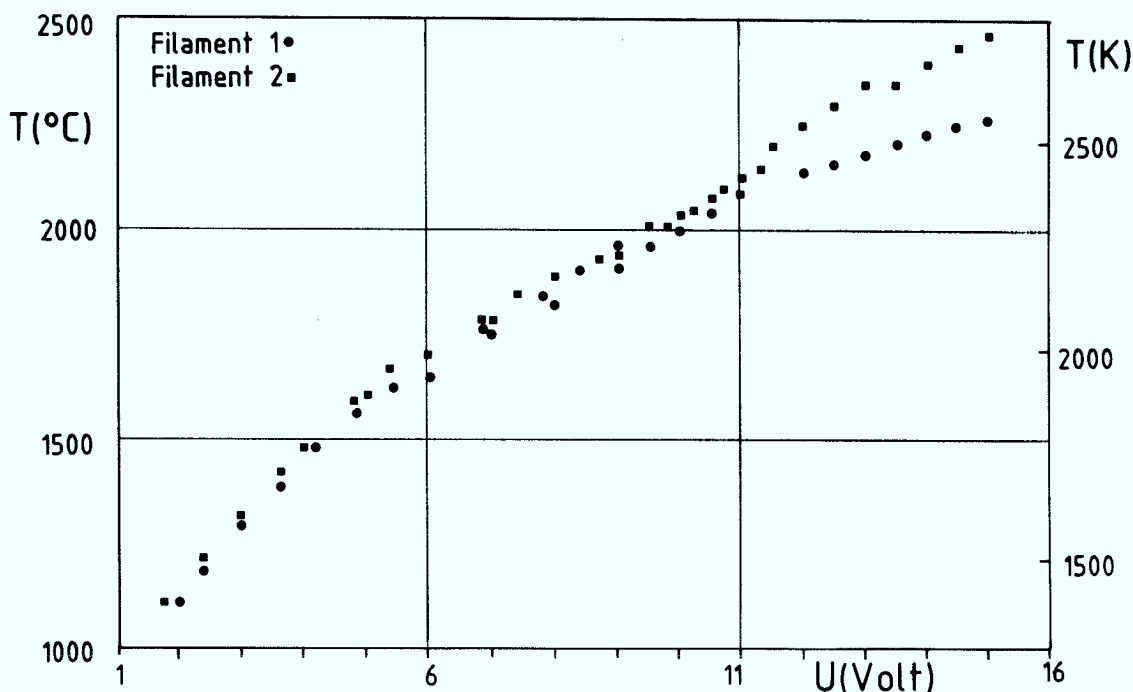


Abb.5.2 Temperatur der beiden Filamente (F1: Punkte, F2: Vierecke) in °C (linke Skala) und in K (rechte Skala) in Abhängigkeit von der angelegten Spannung U in Volt.

Eine Langzeitmessung bei $T_F=1950$ K ergab, daß die Temperaturdrift während einer halben Stunde in einer H_2 -Atmosphäre von $P_G=4 \times 10^{-3}$ mbar nicht mehr als ± 20 K ausmachte. Die Reproduzierbarkeit wurde durch wiederholtes Ein- und Ausschalten der Stromzufuhr geprüft, indem sofort nach dem Einschalten die Filamenttemperatur gemessen wurde. Die Schwankungen lagen im Bereich des Meßfehlers von ± 20 K.

Die Kurven werden im Folgenden als Eichkurven benutzt, um die Temperatur aus der angelegten Spannung einfach ermitteln zu können.

5.2.2 ABHÄNGIGKEIT DER ATOMAREN BILDUNGSRATE VON DER FILAMENTTEMPERATUR

Die Flußdichte der durch Kontaktdissoziation an der heißen Wolframoberfläche entstehenden H-Atome hängt sehr stark von der Temperatur der Oberfläche und vom herrschenden Druck bzw. Wasserstoff-Bedeckungsgrad ab /Hickmott60,Gould69/. Hickmott interpretiert seine Ergebnisse wie folgend: bei Temperaturen $T_F \leq 1000$ K und kleinen Drucken ($P_{H_2} \leq 10^{-6}$ mbar) wird der Wasserstoff gemäß seinem Haftkoeffizienten auf der Filamentoberfläche chemisorbiert. Er desorbiert jedoch mit einer Aktivierungsenergie von 31 kcal/Mol als Molekül. Wird bei niedrigeren Drucken die Filamenttemperatur erhöht, ist die atomare Desorption möglich und beginnt mit der molekularen Desorption zu konkurrieren. Bei Filamenttemperaturen $T_F \geq 1600$ K desorbieren nur noch Atome. Ihre Produktionsrate wird annähernd temperaturunabhängig. Ist der Arbeitsdruck und damit der Bedeckungsgrad höher, so wird diese Unabhängigkeit erst bei höheren Temperaturen erreicht.

Dies äußert sich darin, daß bei einer Erhöhung des Drucks bei konstanter Filamenttemperatur, ein Übergang in der Produktionsrate des atomaren Wasserstoffs von einer direkten Proportionalität mit P in eine $P^{1/2}$ -Abhängigkeit beobachtet wird /Hickmott60/. Der Übergang findet beispielsweise bei $P \approx 10^{-3}$ mbar für eine Temperatur des Filaments von etwa 2000 K statt.

Die Abhängigkeit der atomaren Produktionsrate am Filament 2 wurde als Funktion der Wendeltemperatur bei einem festen Moleküldruck ($P_G \approx 1.4 \times 10^{-4}$ mbar) gemessen. Durch stufenweise Erhöhung der Spannung von 3.5 V auf 9.0 V wurde diese Temperatur zwischen 1660 und 2230 K variiert.

Die Produktionsrate wurde mit Hilfe der Pumpwirkung der Membran (Kap.2.3) bestimmt. Eine typische auf dem Schreiber aufgenommene Meßkurve zeigt

Abb.5.3. Hierbei wurde das Filament 2 bei dem Molekül Druck von $P_G = 1.4 \times 10^{-4}$ mbar auf eine Temperatur von 2180 K gebracht. Die Membrantemperatur betrug 400°C . Auf der Ordinatenachse ist die Ausgangsspannung des Schreibers in Volt aufgetragen. Die Abszisse gibt die Zeit in Sekunden an.

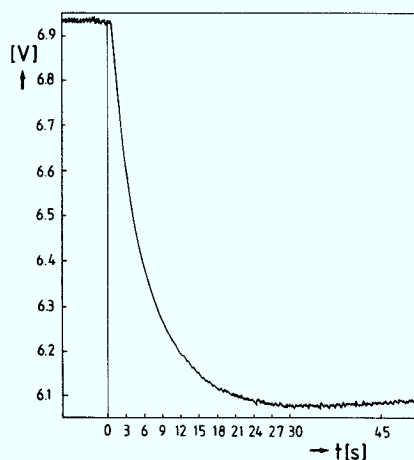


Abb.5.3 Typischer Druckverlauf durch den Wandpumpeffekt: Einschalten des Filaments 2 bei einem Molekül Druck von $P_G = 1.4 \times 10^{-4}$ mbar. Die dem Molekül Druck proportionale Ausgangsspannung des Schreibers in Volt ist gegen die Zeit t in s aufgetragen. Die Filamenttemperatur betrug 2180 K, die Membrantemperatur 400°C .

Beim Aktivieren des Filaments bei $t = 0$ fällt der Molekül Druck infolge des Verlustes durch Dissoziation ab. Die Anfangssteigung dieses Abfalls $\Delta P/\Delta t$ ist dem erzeugten atomaren Fluß Φ_a proportional (siehe Gl.(2.12a) und (5.1)):

$$\Phi_a = 2V \left[\frac{dn}{dt} \right]_{t=0} = 8.0 \times 10^{20} \left[\frac{\Delta P}{\Delta t} \right]_{t=0} , \quad (5.2)$$

mit V als dem Gasvolumen und $\Delta P/\Delta t|_{t=0}$ als der anfänglichen Steigung. Für die Kurve in Abb.5.3 hat der Fluß Φ_a den Wert von 4.2×10^{15} Atome/s.

Bei solchen Messungen ist die Zeit bis zum Erreichen der erwarteten Filamenttemperatur (0.5 bis 0.7 s) klein gegen die Zeit (≈ 2 s), in der der Fluß $\dot{\Phi}_a$ ins Volumen V annähernd unbeeinflusst von der aus der Wand zurückströmenden Flußdichte ϕ_r bleibt. Der anfängliche lineare Abfall des Drucksignals während dieser Zeit kann daher in Gl.(5.2) zur Bestimmung von $\dot{\Phi}_a$ benutzt werden.

Die Ergebnisse aller Messungen zeigt Abb.5.4, in der die Bildungsrate $\dot{\Phi}_a$ in Abhängigkeit von der Filamenttemperatur in $^{\circ}\text{C}$ (untere Skala) und in K (obere Skala) logarithmisch aufgetragen ist. Der temperaturabhängige Verlauf des Flusses $\dot{\Phi}_a$ in dem Temperaturintervall 1300 - 2000 $^{\circ}\text{C}$ und bei einem Moleküldruck $P_G = 1.4 \times 10^{-4}$ mbar kann durch die am Anfang dieses Abschnittes angegebene Beschreibung für die atomare Produktionsrate /Hickmott60/ verstanden werden. Dort war allerdings ein niedrigerer molekularer Arbeitsdruck betrachtet worden.

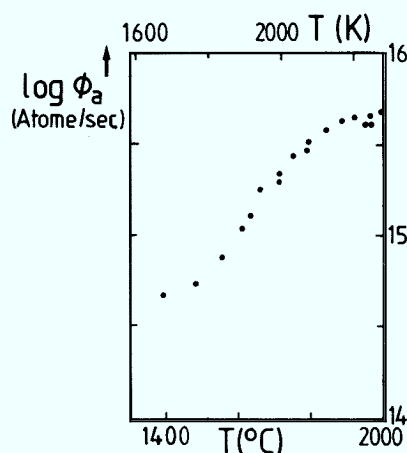


Abb.5.4 Der am Filament 2 erzeugte Fluß $\dot{\Phi}_a$ als Funktion der Filamenttemperatur in $^{\circ}\text{C}$ (untere Skala) und in K (obere Skala). Hierbei betrugen die Membrantemperatur $T_M = 400^{\circ}\text{C}$ und der Druck $P_G = 1.4 \times 10^{-4}$ mbar.

5.2.3 ABHÄNGIGKEIT DES ERZEUGTEN FLUSSES VOM PRIMÄRDRUCK

Für die zwei Filamenttemperaturen $T_F = 2150$ und 1950 K wurden die Bildungsrate $\dot{\Phi}_a$ in Abhängigkeit vom Moleküldruck P_G bestimmt. Damit entstanden Eichkurven, die in den nachfolgenden Permeationsmessungen mit atomarer Beaufschlagung der Membran (Kap.6.2.2) eine einfache Bestimmung der auftretenden Flußdichte $\alpha_a \phi_a$ aus dem eingestellten Moleküldruck ermöglichen. Die Umrechnung vom Fluß $\dot{\Phi}_a$ in eine Flußdichte ϕ_a wird durch die Gl.(2.12a) und Gl.(2.12b) allgemein angegeben. Hierbei muß man berücksichtigen, daß das Filament eine quasi-punktförmige Quelle atomaren Wasserstoffs ist, der isotrop ins Volumen abgestrahlt wird. Die Flußdichte ϕ_a nimmt dann mit $1/R^2$ ab, wobei R der Abstand zur beaufschlagten Oberfläche ist. Da der Abstand Faden-Flächenmitte größer ist als der Abstand Faden-Membranrand, ergibt sich eine unterschiedliche, ortsabhängige Beaufschlagung. Aus dem Fluß, der in den durch den Membranrand festgelegten Raumwinkel strömt, wird durch Integration über die Membranoberfläche eine gemittelte Flußdichte ϕ_a berechnet. Da die Eintrittswahrscheinlichkeit α_a für Atome hoch und die Rekombination im Gasraum vernachlässigbar ist (siehe Kap.2.2.1), kann man $\phi_a \approx \alpha_a \phi_a$ setzen.

Die Messungen wurden in Wasserstoff (H_2) und Deuterium (D_2) durchgeführt.

Die Abb.5.5 zeigt die Ergebnisse für Filamenttemperatur $T_{F1}=2130$ bzw. $T_{F2}=2180$ K - obere Kurven - und bei $T_{F1}=1930$ bzw. $T_{F2}=1980$ K - untere Kurven. Die Differenz entspricht der unterschiedlichen Bildungsrate für die beiden Temperaturen (siehe auch Abb.5.2). Die Kreise entsprechen den ermittelten Flußdichten beim Einschalten des Filaments 1, die Punkte denen bei Aktivierung des Filaments 2. Zur besseren Anschauung sind zusammengehörige Meßpunkte durch gestrichelte (F1) bzw. ausgezogene (F2) Geraden verbunden. Die am Filament 2 erzeugten Flüsse sind etwas größer als die am Filament 1, entsprechend seiner um ca. 30 - 50 K höheren Temperatur (siehe Abb.5.2). Die Unsicherheit in der Bestimmung von $\dot{\Phi}_a$ beträgt etwa 10% für die Messungen bei $T_F \approx 2150$ K. Bei den Messungen mit tiefen Filamenttemperaturen (≈ 1950 K) steigt sie auf ca. 15%, weil in diesem Temperaturbereich die Bildungsrate für Atome sehr stark von der Tempera-

tur abhängt (siehe Abb.5.4). Aus der Abb.5.4 ist zu sehen, daß kleine Fehler in der Einstellung der Temperatur durch die Einstellung der Spannung relativ große Schwankungen von Φ_a hervorrufen können.

In Abb.5.5 sieht man auch, daß die Bildungsrate für Deuteriumatome um einen Faktor 1.3 bis 1.4 unterhalb der für Wasserstoffatome liegt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Stoßrate von Deuteriummolekülen auf die Filamentoberfläche um die Wurzel aus dem Verhältnis der Massen (1.41) niedriger ist als die für Wasserstoffmoleküle bei gleichen Partialdrucken. Entsprechend niedriger ist dann auch die Bildungsrate für Atome.

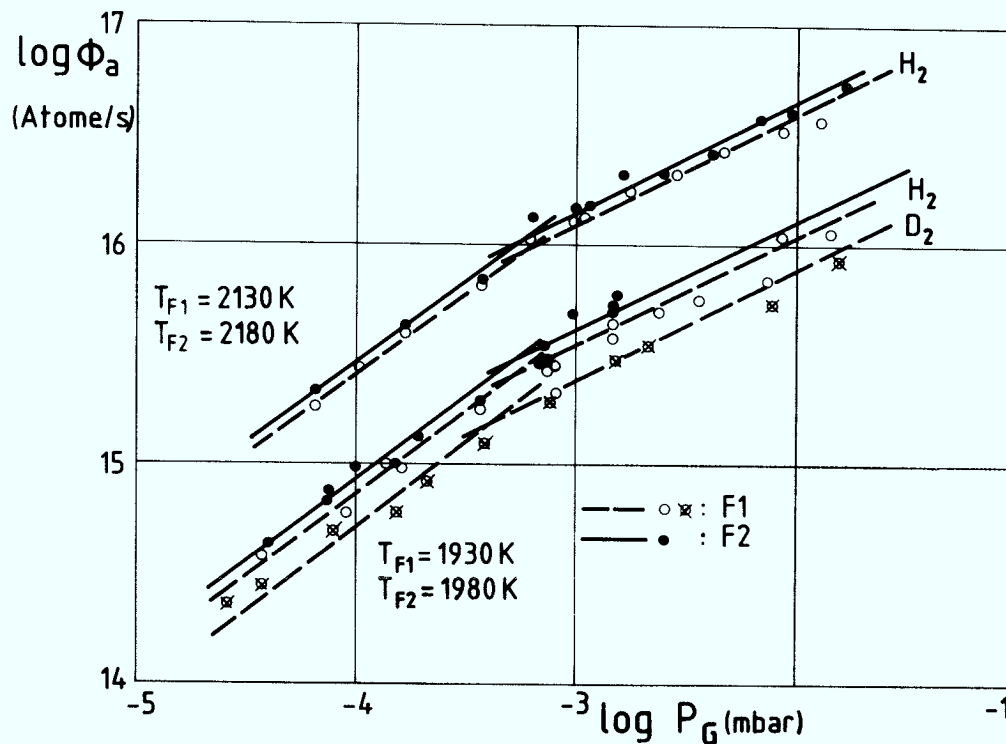


Abb.5.5 Der aus den Filamenten F1 und F2 erzeugte atomare Fluß Φ_a ist als Funktion des Primärdrucks P_G aufgetragen: die oberen Kurven wurden bei $T_{F1}=2130\text{ K}$ und T_{F2} gewonnen, die unteren bei $T_{F1}=1930\text{ K}$ und $T_{F2}=1980\text{ K}$. Wasserstoff wurde an beiden Filamenten und in beiden Temperaturbereichen (bei F1 gestrichelte, bei F2 durchgezogene Linie) untersucht, Deuterium (gekreuzte Kreise) allerdings nur bei der niedrigeren Temperatur.

6.0 EXPERIMENTELLE BEOBACHTUNGEN AN DER SYMMETRISCHEN MEMBRAN UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE

6.1 STATIONÄRE PERMEATIONSEXPERIMENTE MIT MOLEKULAREM WASSERSTOFF UND DEUTERIUM

6.1.1 BESCHREIBUNG DES MEßVERFAHRENS

Durch eine sorgfältige Konditionierung des Gaseinlaß-, Membran- und Analysebereiches der Anlage wurde zunächst sichergestellt, daß sowohl die Drift des Basisdrucks im Analysebereich der Apparatur als auch der Einfluß von Restverunreinigungen auf die Permeationsmessung vernachlässigbar klein blieben (siehe Kap.4.2 und Tab.4.1).

Nachdem der Analyse- und der Gaseinlaßbereich auf Zimmertemperatur abgekühlt wurden, begann die eigentliche Permeationsmeßreihe, indem die gewünschte Solltemperatur T_M (Membrantemperatur) im Membranbereich eingestellt wurde. Die Temperatur wurde dort homogen und konstant ($\pm 1^\circ\text{C}$) gehalten (siehe Kap.3.4). Dann wurden die den Membranbereich umgebenden vier Ventile entsprechend der gewünschten Permeationsrichtung eingestellt (siehe Kap.3.4). Sollte der Arbeitsdruck höher als 10^{-3} mbar sein, so wurde das Schieberventil zur Turbo-Molekularpumpe im Gaseinlaßbereich geschlossen und nach dem Gaseinlassen das Experiment ohne weitere Gaszufuhr durchgeführt. Anderenfalls blieb das Schieberventil offen und das Experiment erfolgte im Gasdurchfluß.

Der Arbeitsdruck P_G wurde auf einem Schreiber registriert. Die Einstellung auf den Sollwert im Puffervolumen dauerte ca. 1 bis 3 Sekunden und hing vom Absolutwert des Drucks und dem benutzten Einlaßventil ab (siehe Abb.3.1 und Kap.3.2). Als Zeitpunkt $t = 0$ für den Beginn der Permeationsmessung wurde die mittlere Zeit zwischen dem ersten Ansteigen des Drucks und dem Erreichen des gewünschten Wertes genommen. Auf dem gleichen

Schreiber wurden auch die zeitlichen Entwicklungen des im Analysebereich herrschenden Totaldrucks P und des Partialdrucks P_{H_2} verfolgt.

Schließlich, nachdem die Drücke P_A und P_{H_2} stationäre Werte erreicht hatten (stationärer Zustand), wurde der Solldruck P_G auf einen um einen Faktor zwei bzw. drei höheren Wert gebracht, und die Druckänderung auf der Sekundärseite erneut bis zum Erreichen des stationären Zustandes verfolgt. Dies wurde unter Umständen mehrmals wiederholt.

Danach wurde evakuiert und eine neue Meßreihe bei einer anderen Temperatur des Membranbereiches begonnen.

Bei den Experimenten mit Wasserstoff wurde die Membrantemperatur von 150 bis 400°C variiert. Bei $T_M = 100^\circ\text{C}$ konnte die Einstellung des stationären Zustandes nicht mehr eindeutig festgestellt werden. Für die hier betrachteten Meßkampagnen der stationären Permeationsmessungen mit molekularem Wasserstoff wurden Experimente im Druckbereich kleiner als 1 mbar nur bei $T_M = 350^\circ\text{C}$ durchgeführt. Sie erfordern besondere Umsicht, weil man für solche niedrigen Drücke auf empfindlichere Druckmeßgeräte umschalten muß. Infolge der in jeder Nacht durchgeführten Vorbehandlung der Membranoberflächen führte dies zu längeren Wartezeiten vor einer jeder Messung, bis der Basisdruck stabil genug war. Deshalb wurden solche Messungen nur einmal bei einer Membrantemperatur von 350°C nach der in Kap.4 beschriebenen Vorbehandlung durchgeführt. Für die übrigen Meßreihen wurde versucht, von $P_G \approx 1$ mbar an aufwärts bis $P_G \approx 10^3$ mbar zu messen; bei $T_M = 150^\circ\text{C}$ ergaben sich jedoch meßbare Permeationsflußdichten erst ab ca. 30 mbar.

Nach dem Abschluß der Permeationsmessungen mit Wasserstoff wurden Messungen mit Deuterium durchgeführt. Das gleiche Verfahren wie bei H_2 wurde angewendet. Bei diesen Experimenten wurde die Membrantemperatur zwischen 250 und 400°C variiert.

Während der ersten Meßkampagne war die Permeationsrichtung hauptsächlich 1→2 (siehe Abb.3.1); gelegentlich wurden Versuche in umgekehrten Richtung durchgeführt, wobei keine deutlichen Hinweise auf eine Unsymmetrie der Membran festgestellt werden konnten.

In den folgenden drei Abschnitten werden zunächst die Beobachtungen und die daraus unmittelbar gewonnenen Größen dargestellt: das sind die Permeationskonstante DK_s , die Eintrittsratenkonstante $2\alpha k_s$ und die Diffusionskonstante D . Aus ihnen lassen sich die Löslichkeit K_s und die Freisetzungsratenkonstante $2\alpha k_r$ ausrechnen.

6.1.2 BESTIMMUNG DER PERMEATIONS KONSTANTEN DK_s

Aus den beobachteten stationären Drucken auf der Niederdruckseite wurde die stationäre Permeationsflußdichte gemäß Gl.(5.1) berechnet. Die daraus gewonnenen Größen $\phi_p/P_G^{1/2}$ wurden als Funktion des Arbeitsdrucks P_G in einem Diagramm doppelt logarithmisch aufgetragen.

Abb.6.1 zeigt die Ergebnisse für die Permeationsmessungen mit Wasserstoff (Punkte) und Deuterium (Kreuze). Parameter ist die Membrantemperatur. Wie in Kap.2.4.1 dargelegt wurde, erwartet man bei einer solchen Auftragung, daß die Kurven bei niedrigeren Drucken die Steigung $1/2$ aufweisen und bei höheren Drucken die Steigung Null erreichen. Wie man sieht, haben die experimentelle Werte den erwarteten theoretischen Verlauf. Die in der Abbildung aufgetragenen Werte wurden mit Hilfe der entsprechenden Referenzkurve der Abb.2.9 angepaßt. Hierbei ist berücksichtigt, daß die Schwankungen der experimentellen Meßwerte um den theoretischen Verlauf für die Messungen bei höheren Drucken ($\approx 2\%$) niedriger ist als im Bereich niedrigerer Drucke ($\approx 5\%$). Mit diesem Fehler ist auch die Extrapolation für $P \rightarrow \infty$ behaftet. Die ermittelten Grenzwerte der Größen $\phi_p/P_G^{1/2}$ sind auf der rechten Skala als Striche markiert. Aus ihnen ergibt sich gemäß der Richardson-Gleichung (Gl.(2.2)) die Permeationskonstante DK_s .

Messungen wurden bis herab zu Temperaturen $T_M = 150^\circ\text{C}$ durchgeführt. Wegen der niedrigeren Permeationsflußdichte ist hier jedoch die Meßunsicherheit etwas größer ($\approx 5\%$).

Schwierigkeiten ergaben sich lediglich bei der Anpassung des theoretischen Verlaufs an die für die Temperatur $T_M = 250^\circ\text{C}$ gemessenen Werte.

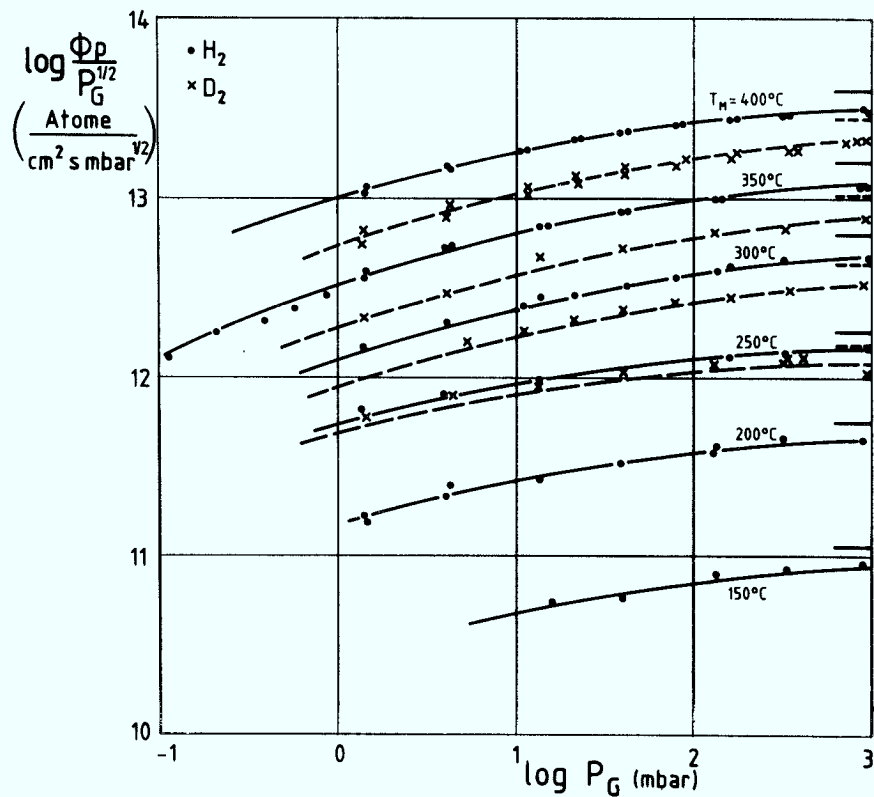


Abb.6.1 Doppelt logarithmische Auftragung der Größe $\phi_p/P_G^{1/2}$ als Funktion des Arbeitsdrucks P_G für Wasserstoff (Punkte) und Deuterium (Kreuze). Parameter ist die Membrantemperatur. Die theoretische Anpassung (durchgezogene bzw. gestrichelte Linie) liefert die Grenzwerte bei $P_G \rightarrow \infty$ (Striche auf der rechten Skala).

Die Größe $\phi_p/P^{1/2}$ zeigt zwar einen ganz ähnlichen Verlauf mit P wie die für die übrigen Temperaturen, jedoch mit einer schwächeren Neigung. Dies wirkt sich besonders auf den Grenzwert für kleine Arbeitsdrucke aus. Die Ursache für diese systematische Abweichung konnte nicht aufgeklärt werden.

Die durch Extrapolation ermittelten Werte von DK_s sind in Abb.6.2 in ein Arrhenius-Diagramm als Funktion von $1/T$ in K^{-1} (untere Skala) bzw. in $^{\circ}\text{C}$

(obere Skala) eingetragen. Die Punkte entsprechen den Werten für Wasserstoff, die Kreuze denen für Deuterium.

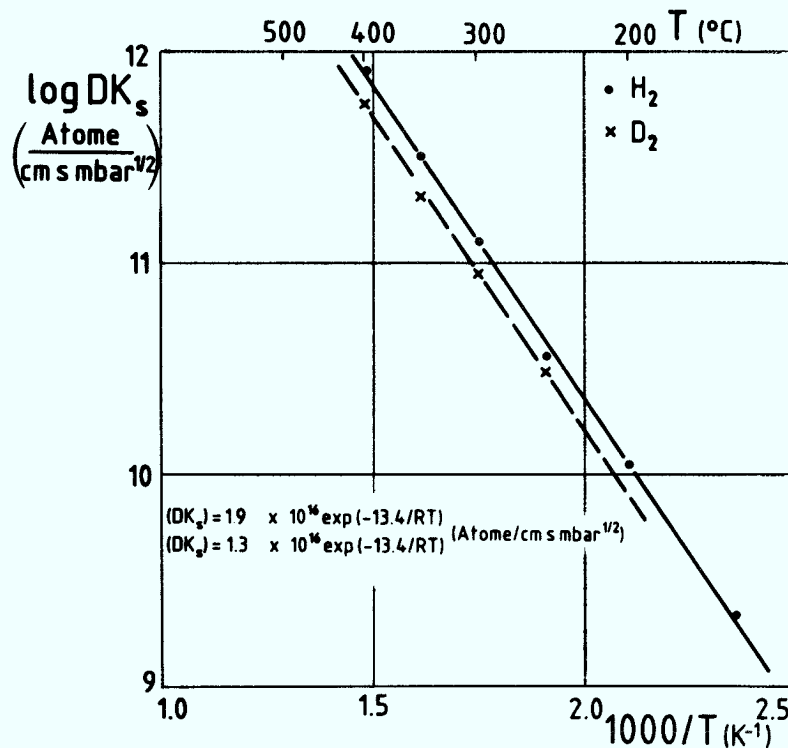


Abb.6.2 Arrhenius-Diagramm für die aus der in Abb.6.1 durchgeführten Extrapolation gewonnenen Permeationswerte DK_s (Punkte: Wasserstoff, Kreuze: Deuterium). Die berechnete Aktivierungsenergie von 13.4 ist in kcal/Mol angegeben.

Die Werte für Deuterium liegen um einen Faktor 1.45 niedriger als die für Wasserstoff. Dieser Faktor entspricht der Wurzel aus dem Verhältnis der Massen der beiden Isotope. Die Neigung der beiden Geraden entspricht einer Aktivierungsenergie von $E = 13.4$ kcal/Mol innerhalb der für die Einzelmes-

sung angenommenen statistischen Fehler (2 bis 5%). Die Permeationskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur T (K) ergibt sich

$$\text{für H}_2 \quad DK_s = 1.9 \times 10^{16} \exp(-13.4/RT) \quad (\text{Atome/cm s mbar}^{1/2}) \quad \text{und}$$

$$\text{für D}_2 \quad DK_s = 1.3 \times 10^{16} \exp(-13.4/RT) \quad (\text{Atome/cm s mbar}^{1/2}) .$$

Hierbei wurden die Beobachtungen bei 250°C aus der Fehlerbetrachtung ausgeklammert. Die systematischen Fehler sind apparativ bedingt, wie z.B. bei der Bestimmung der Flußdichte oder des Drucks, können jedoch größer sein (bis 30%). Sie betreffen allerdings beide Isotope gleicherweise. Dies wird später noch diskutiert.

6.1.3 BESTIMMUNG DER EINTRITTSRATENKONSTANTEN ($2\sigma k_s$)

Um die Eintrittsratenkonstante $2\sigma k_s$ zu bestimmen, werden die Verhältnisse ϕ_p/P_G gegen den Primärdruck P_G doppelt logarithmisch aufgetragen. Wie in Kap.2.4.1.3 erklärt wurde, erwartet man in solch einem Diagramm Kurven, die mit der Steigung Null bei niedrigen Drucken beginnen und dann mit der Steigung -1/2 bei höheren Drucken abfallen. Durch Extrapolation der Werte für kleine Drücke mit Hilfe des theoretischen erwarteten Verlaufs (gestrichelte Kurve in Abb.2.9) lassen sich die Grenzwerte bei kleinen Drucken leicht bestimmen. Die Ergebnisse zeigt Abb.6.3. Aus den Grenzwerten, die auf dem linken Bildrand durch Striche markiert sind, lassen sich die Eintrittsratenkonstanten $2\sigma k_s$ in Abhängigkeit von der Membrantemperatur entsprechend der Gl.(2.28a) ausrechnen.

Trägt man die Ergebnisse für Wasserstoff (Punkte) und für Deuterium (Kreuze) in ein Arrhenius-Diagramm ein (Abb.6.4), so fallen sie annähernd auf Geraden, wenn man vom unsicheren Ergebnis für $T_M=250^\circ\text{C}$ absieht. Ihrer Neigung entspricht die Aktivierungsenergie von 12.9 kcal/Mol. Die Schwankungen der Einzelmessung sind in diesem Druckbereich größer als die für DK_s . Sie liegen zwischen 5 und 10%.

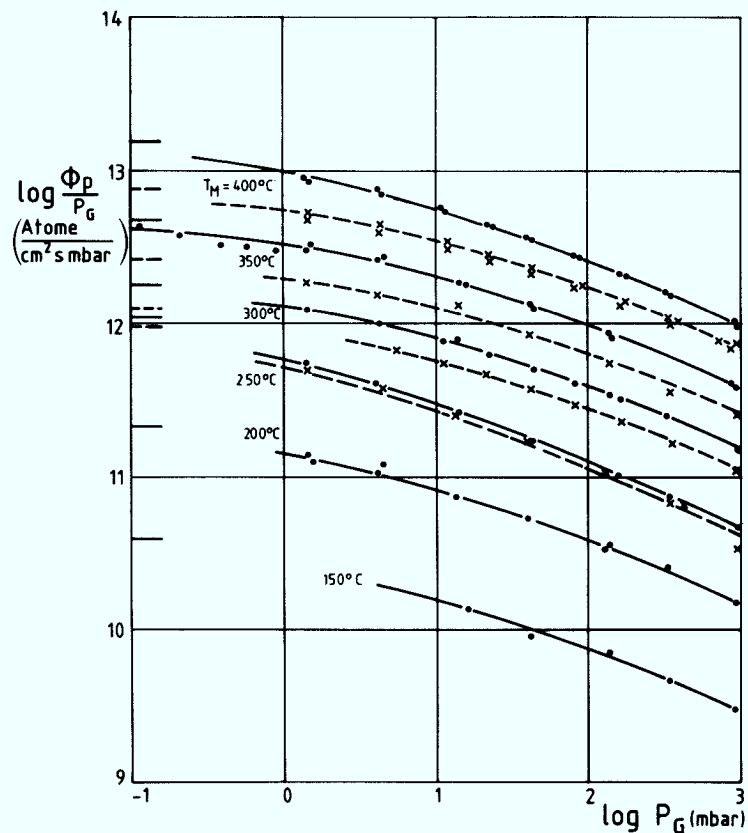


Abb.6.3 Doppelt logarithmische Auftragung der Größe ϕ_p/P_G als Funktion des Arbeitsdrucks P_G für Wasserstoff (Punkte) und Deuterium (Kreuze). Parameter ist die Membrantemperatur. Die theoretische Anpassung (durchgezogene bzw. gestrichelte Linie) liefert die Grenzwerte bei $P_G \rightarrow 0$ (Striche auf der linken Skala).

Für die Eindringratenkonstante ergibt sich

für H_2 $2\sigma k_s = 4.0 \times 10^{17} \exp(-12.9/RT)$ (Atome/cm²s mbar) und

für D_2 $2\sigma k_s = 2.3 \times 10^{17} \exp(-12.9/RT)$ (Atome/cm²s mbar) .

Der Unterschied zwischen den Werten für Wasserstoff und Deuterium macht einen Faktor von ≈ 1.74 aus. Er ist größer als das erwartete Verhältnis

der Wurzel aus den Massen der beiden Isotope. Der systematische Fehler der Messung ist wie bei der Bestimmung von DK_s : 30%.

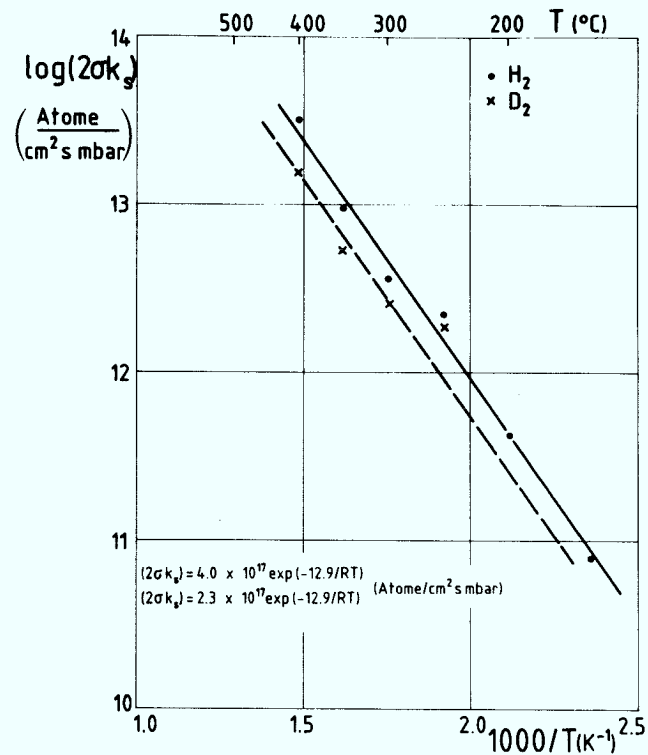


Abb.6.4 Arrhenius-Diagramm für die aus der in Abb.6.3 durchgeführten Extrapolation gewonnenen Eintrittsratenkonstanten $2\sigma k_s$ (Wasserstoff: Punkte, Deuterium: Kreuze). Die berechnete Aktivierungsenergie 12.9 ist in kcal/Mol angegeben.

6.1.4 BESTIMMUNG DER DIFFUSIONSKONSTANTEN D

Die Diffusionskonstante D wurde aus der für den zeitlichen Anstieg der Permeationsflußdichte charakteristischen Verzögerungszeit τ sowohl nach der Gl.(2.29):

$$\tau = (x_0)^2 / 6D$$

als auch aus der Halbwertszeit /Wienhold83/

$$(\tau)_{1/2} = (x_0)^2 / 7.044D \quad (6.1)$$

bestimmt. Diese Beziehungen sind nur im Grenzfall diffusionsbestimmter Permeation gültig, d.h. für hohe Arbeitsdrucke. Im allgemeinen Fall, in dem die Permeation auch vom Freisetzungsprozeß an der Oberfläche mitbestimmt ist, ist die Verzögerungszeit τ^* größer, d.h. die nach Gl.(2.27) berechnete Größe D^* kleiner als D . Die Abweichung läßt sich berechnen /Wienhold83/. Trägt man jedoch die zu verschiedenen Drucken gefundenen Werte D^* in ein Diagramm ein, so läßt sich mittels der theoretischen berechneten Kurve der Grenzwert D durch Extrapolation für große Druckwerte P bestimmen (siehe Kap.2.4.2.1).

Abb.6.5 zeigt die aus der experimentell bestimmten Halbwertszeit $(\tau^*)_{1/2}$ gemäß der obigen Beziehung berechneten Werte von D^* in Abhängigkeit vom Druck P_G in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Parameter ist die Membrantemperatur. Die Punkte stellen die mit Wasserstoff durchgeführten Messungen dar, die Kreuze die mit Deuterium. Die Kurven entsprechen den Erwartungen, die theoretisch gewonnen wurden. Die auf diese Weise ermittelten Grenzwerte D für jede Meßreihe sind durch Striche an der rechten Skala markiert.

Sie folgen in einer Arrhenius-Darstellung einer Geraden (Abb.6.6). Als Aktivierungsenergie läßt sich 12.1 kcal/Mol bestimmen. Die Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von der Temperatur ergibt sich dann

für H_2 zu $D = 1.70 \times 10^{-2} \exp(-12.1/RT) \quad (cm^2/s)$ und

für D_2 zu $D = 1.35 \times 10^{-2} \exp(-12.1/RT) \quad (cm^2/s)$.

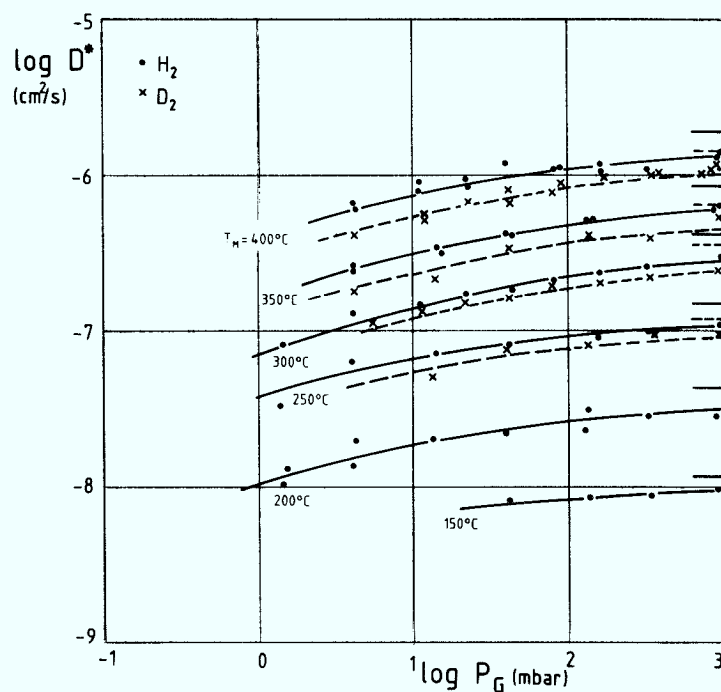


Abb.6.5 Doppelt logarithmische Auftragung der gemessenen Werte für D^* als Funktion des Arbeitsdrucks P_G für Wasserstoff (Punkte) und Deuterium (Kreuze). Parameter ist die Membrantemperatur. Die Anpassung (siehe Text) liefert die Grenzwerte bei $P_G \rightarrow \infty$ (Striche auf der rechten Skala).

Trotz der größeren Streuung ($\approx 15\%$) in den Einzelmessungen sind die extrapolierten Werte nur wenig fehlerbehaftet, so daß der Fehler für die Aktivierungsenergie klein ist. Daher läßt sich aus dem Verhältnis der beiden Vorfaktoren in den Beziehungen für Wasserstoff und Deuterium von 1.26 auf einen Isotopeneffekt schließen. Der systematische Fehler bei der Bestimmung von D ist sicher nicht größer als der bei der Bestimmung von DK_s bzw. $2\sigma_{K_s}$, da hier im wesentlichen nur die Unsicherheiten der Druckmessung und der Zeitbestimmung eingehen. Sie sollten einige Prozente betragen.

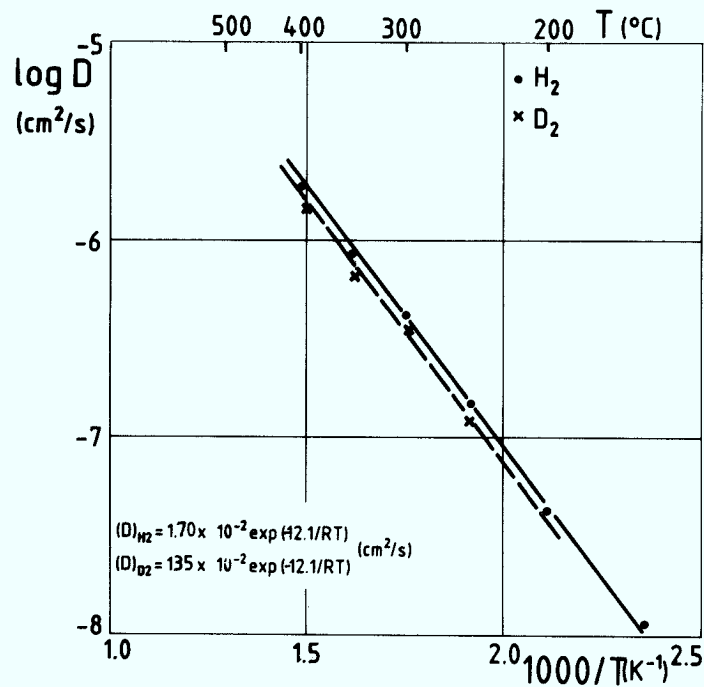


Abb.6.6 Arrhenius-Diagramm für die durch Extrapolation aus der Abb.6.5 gewonnenen Diffusionskonstante D (Punkte: Wasserstoff, Kreuze: Deuterium). Die berechnete Aktivierungsenergie 12.1 ist in kcal/Mol angegeben.

6.1.5 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE UND BERECHNUNG DER LÖSLICHKEIT K_S UND DER FREISETZUNGSRATENKONSTANTEN ($2\sigma k_f$)

Aus den experimentell bestimmten Ratenkonstanten

Permeabilität	DK_S ,
Eintrittsratenkonstante	$2\sigma k_s$,
Diffusionskonstante	D

lassen sich die weiteren berechnen: die Löslichkeit K_S folgt aus

$$K_S = DK_S/D$$

und die Freisetzungsratenkonstante aus der Gl.(2.20)

$$2\sigma k_r = 2\sigma k_s / (K_s)^2 = 2\sigma k_s D^2 / (DK_s)^2 .$$

Die Ergebnisse sind in Tab.6.1 eingetragen. Zusätzlich ist noch das Verhältnis $D/2\sigma k_r$, die sogenannte Recyclingkonstante /Waelbroeck82/, angegeben.

Größe	Einheiten	H2	D2
DK_s	Atome/cm s mbar ^{1/2}	$1.9 \times 10^{16} \exp(-13.4/RT)$	$1.3 \times 10^{16} \exp(-13.4/RT)$
D	cm ² /s	$1.7 \times 10^{-2} \exp(-12.1/RT)$	$1.4 \times 10^{-2} \exp(-12.1/RT)$
$(2\sigma k_s)$	Atome/cm ² s mbar	$4.0 \times 10^{17} \exp(-12.9/RT)$	$2.3 \times 10^{17} \exp(-12.9/RT)$
K_s	Atome/cm ³ mbar ^{1/2}	$1.1 \times 10^{18} \exp(-1.3/RT)$	$9.6 \times 10^{17} \exp(-1.3/RT)$
$(2\sigma k_r)$	cm ⁴ /Atome s	$3.3 \times 10^{-19} \exp(-10.3/RT)$	$2.5 \times 10^{-19} \exp(-10.3/RT)$
$D/(2\sigma k_r)$	Atome/cm ²	$5.2 \times 10^{16} \exp(-1.8/RT)$	$5.5 \times 10^{16} \exp(-1.8/RT)$

Tab.6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Beobachtung der Permeation im stationären Zustand bei molekularer Beaufschlagung einer symmetrischen Membran; die Aktivierungsenergien sind in kcal/Mol angegeben.

Die Löslichkeit K_s hängt nur wenig von der Temperatur ab (Aktivierungsenergie von 1.3 kcal/Mol). Der relative Fehler ist vergleichsweise hoch, da die statistischen Fehler sowohl von DK_s als auch von D in die Rechnung betrachtet werden müssen.

Für die Freisetzungsratenkonstante $2\sigma k_r$ erhält man eine Aktivierungsenergie von 10.3 kcal/Mol mit einer Unsicherheit von etwa 40%. Die Energie ist fast so groß wie die für den diffusiven Transport (12.1 kcal/Mol). Dies stützt die Vorstellung /Waelbroeck84/, daß ein diffusiver Schritt eines Atoms aus dem Gitter heraus auf die Oberfläche zur Rekombination und Freisetzung des Moleküls führt.

Die annähernd gleiche Aktivierungsenergie für D und $2\sigma k_r$ führt dazu, daß ihr Verhältnis, die sogenannte Recyclingkonstante R_c , nur eine geringe Temperaturabhängigkeit hat. Ein solches Verhalten wurde experimentell sowohl in Laborexperimenten (SS 1.4301) /Waelbroeck81/ als auch am Tokamak TEXTOR (Inconel 625) und anderen Tokamaks /Winter84/ festgestellt (siehe Kap.8).

6.2 STATIONÄRE PERMEATIONSEXPERIMENTE MIT ATOMAREM WASSERSTOFF UND DEUTERIUM

6.2.1 BESCHREIBUNG DES MEßVERFAHRENS

Nachdem die regelmäßig ausgeführte Vorbehandlung der Membrankammer sicherstellte, daß der Anteil der Restverunreinigungen vernachlässigbar klein blieb, wurden Permeationsmessungen unter Beaufschlagung von atomarem Wasserstoff bzw. Deuterium durchgeführt.

Zunächst wurde die Membrantemperatur bis zu dem gewünschten stationären Wert gebracht. Die Permeationsrichtung wurde dann durch die die Membrankammer umgebenden vier Ventile eingestellt und Wasserstoffgas in den Gaseinlaßbereich strömend eingelassen. Dann wurde zunächst die Permeationsflußdichte unter molekularer Beaufschlagung gemessen. Der Druck für die darauffolgenden Permeationsmessungen bei atomarer Beaufschlagung blieb immer $\leq 10^{-2}$ mbar.

Danach wurde die Temperatur der Wolframwendel auf der Hochdruckseite auf den Sollwert T_F gebracht. Das Einschalten der Spannungsquelle bestimmte hierbei den Zeitpunkt $t = 0$ und den Beginn der atomaren Beaufschlagung. Der Druck auf der Sekundärseite wurde auf einem Schreiber solange verfolgt, bis der stationäre Zustand erreicht war. Anschließend wurde die Spannung am Filament abgeschaltet und der Gaseinlaßbereich evakuiert. Auf diese Weise konnte die Drift des Basisdrucks während einer Meßreihe ver-

folgt werden. Danach wurde ein neuer, höherer Druck eingestellt, und das Filament erneut erhitzt.

In einigen Fällen wurde die Permeationsrichtung umgekehrt. Solche Experimente wurden jedoch erst am nächsten Tag durchgeführt, damit der Gaseinlaßbereich mindestens eine ganze Nacht lang ausgasen konnte.

Die stationäre Permeationsflußdichte ϕ_p auf der Sekundärseite wurde in Abhängigkeit vom primären atomaren Fluß $\dot{\phi}_a$ bzw. von der eintretenden atomaren Flußdichte $\alpha_a \phi_a$ beobachtet. Die Flußdichte $\alpha_a \phi_a$ wurde gemäß Gl.(2.12b) mit Hilfe der Eichkurven in Abb.5.4 aus $\dot{\phi}_a$ berechnet.

Im folgenden wird gezeigt, daß solche Messungen die Prüfung der theoretischen Erwartungen und die Abschätzung der Freisetzungsratenkonstanten $2\sigma k_r$ zulassen.

6.2.2 ERGEBNISSE UND BESTIMMUNG DER FREISETZUNGSRATENKONSTANTEN ($2\sigma k_r$)

Folgende Experimente mit atomarer Beaufschlagung der Membran wurden durchgeführt: bei der Membrantemperatur $T_M=400^\circ\text{C}$ wurde mit Wasserstoff und Deuterium gemessen (Permeationsrichtung $1\rightarrow 2$), bei $T_M=350^\circ\text{C}$ nur Wasserstoff, allerdings auch in der Richtung $2\rightarrow 1$. Wie schon erwähnt, ist die auftreffende Flußdichte ϕ_a ortsabhängig (siehe Fußnote im Kap.2.3), da die Wolframwendeln näherungsweise punktförmige Quellen für die Atome darstellen. Die Krümmung der Membran wurde vermutlich durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Membranbereiches (Inconel) und des Flanschmaterials (rostfreier Stahl) verursacht. Darüberhinaus sind die senkrechten Abstände zwischen dem Filament 1 bzw. dem Filament 2 und der Membran unterschiedlich: $R_1=5.4\text{ cm}$, $R_2=5.8\text{ cm}$. Die Geometrie dieser Anwendung wurde jedoch bei der Berechnung der im Mittel eintretenden Flußdichte $\alpha_a \phi_a$ berücksichtigt.

Die Ergebnisse sind in Abb.6.7 dargestellt. Aufgetragen ist die Permeationsflußdichte ϕ_p gegen die Flußdichte $\alpha_a \phi_a$.

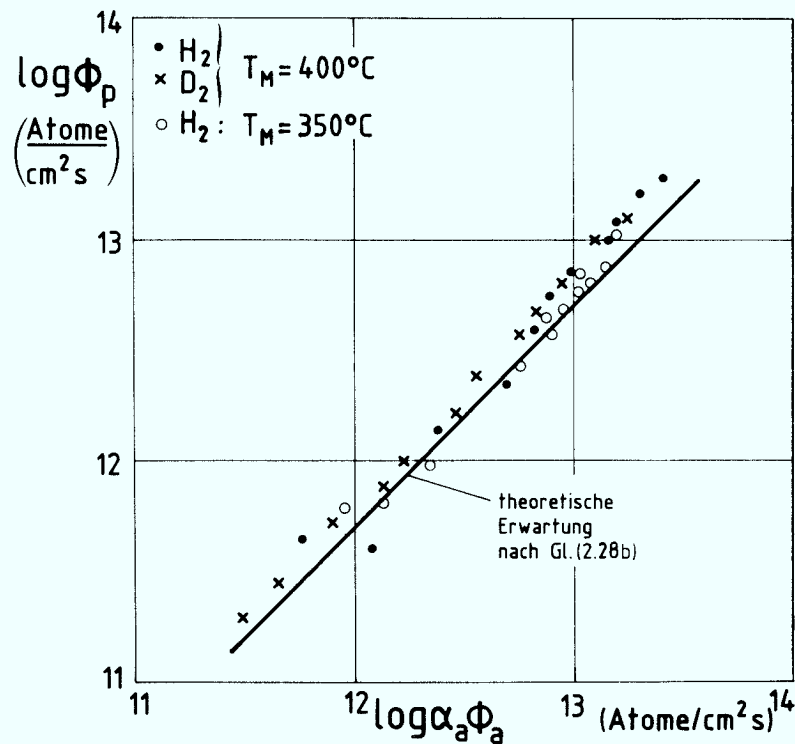


Abb.6.7 Permeationsflußdichte ϕ_p in Abhängigkeit von der atomaren eintretenden Flußdichte $\alpha_a \phi_a$. Wasserstoff wurde bei der Membrantemperatur von 400°C (Punkte) und 350°C (Kreise) untersucht, Deuterium nur bei $T_M=400^\circ\text{C}$ (Kreise). Die Filamenttemperatur betrug etwa 1950 K. Die theoretische Erwartung im Bereich $W \ll 1$ $\phi_p = \alpha_a \phi_a / 2$, ist durch die durchgezogene Linie angedeutet.

Die beobachteten Werte für Wasserstoff sind durch Punkte ($T_M=400^\circ\text{C}$) bzw. Kreise ($T_M=350^\circ\text{C}$) markiert, die für Deuterium ($T_M=400^\circ\text{C}$) durch Kreuze. Da die Membran hinsichtlich der Materialkonstanten symmetrisch war, sind die Permeationsrichtungen nicht extra unterschieden. Die Abbildung zeigt, daß innerhalb der experimentellen Unsicherheiten ($\approx 10\%$ in ϕ_p , $\approx 30\%$ in $\alpha_a \phi_a$) ϕ_p linear mit ϕ_a ansteigt. Die eingezeichnete Gerade ist kein Fit der Meßwerte, sie ist die für symmetrische Membranen im Bereich kleiner Permeationszahlen W erwartete Kurve (Kap.2.4.1.3). Die Übereinstimmung ist

sehr gut und entspricht der Erwartung, daß im stationären Zustand die Hälfte der eingedrungenen Atomflußdichte $\alpha_a \phi_a$ durch die Membran permeiert. Darüber hinaus ist die Permeationsflußdichte ϕ_p unabhängig von der Temperatur. Das heißt, daß das Eindringen der auftreffenden Atome in das Material in erster Näherung nicht thermisch aktiviert ist. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zum Verhalten bei molekularer Beaufschlagung, wird jedoch nach der hier benutzten Modellvorstellung erwartet. Gleichfalls erwartet - und doch überraschend - ist die Beobachtung, daß Wasserstoff- und Deuteriumatome mit gleicher Wahrscheinlichkeit eintreten. Auch dieses Verhalten steht im Gegensatz zu dem der Moleküle (Isotopeneffekt).

Da bei atomarer Beaufschlagung in Bereich kleiner Permeationszahlen $\phi_p \approx \alpha_a \phi_a / 2$ ist, läßt sich die Ratenkonstante $2\sigma k_r$ durch solche Messungen nicht bestimmen. Der Vergleich der Flußdichte $\alpha_a \phi_a$ mit dem Moleküldruck P^* , der zur gleichen Permeationsrate ϕ_p führt, ermöglicht jedoch eine Abschätzung der Freisetzungsratenkonstanten $2\sigma k_r$ gemäß Gl.(2.22):

$$2\sigma k_r = \alpha_a \phi_a / (K_s)^2 P^* . \quad (6.2)$$

Hat man die stationäre Permeationsflußdichte ϕ_p unter atomarer Beaufschlagung gemessen, so findet man den äquivalenten Moleküldruck P^* aus der Abb.6.8. Hier sind die früher (siehe Abb.6.1) gemessenen Werte von ϕ_p direkt gegen den Moleküldruck P_G doppelt logarithmisch aufgetragen, die Darstellung jedoch auf die hier interessierenden Kurven für $T_M = 400^\circ\text{C}$ und 350°C jeweils für Wasserstoff (Punkte) und Deuterium (Kreuze) beschränkt. Man findet den zu einer bestimmten ϕ_p (Ordinate) gehörigen Moleküldruck P^* , indem man ihn als Abszissenwert P_G abliest. Zur Illustration sind in Abb.6.9 die zum gleichen Permeationsfluß gehörigen Paare $(\alpha_a \phi_a, P^*)$ in doppelt logarithmischer Skala aufgetragen. Wieder entsprechen Punkte den Experimenten mit Wasserstoff und Kreuze denen mit Deuterium bei $T_M = 400^\circ\text{C}$, während Kreise die Messungen mit Wasserstoff bei $T_M = 350^\circ\text{C}$ kennzeichnen. Entsprechend der Proportionalität zwischen P^* und $\alpha_a \phi_a$ ergeben sich - innerhalb der Meßfehler - Geraden mit der Steigung Eins.

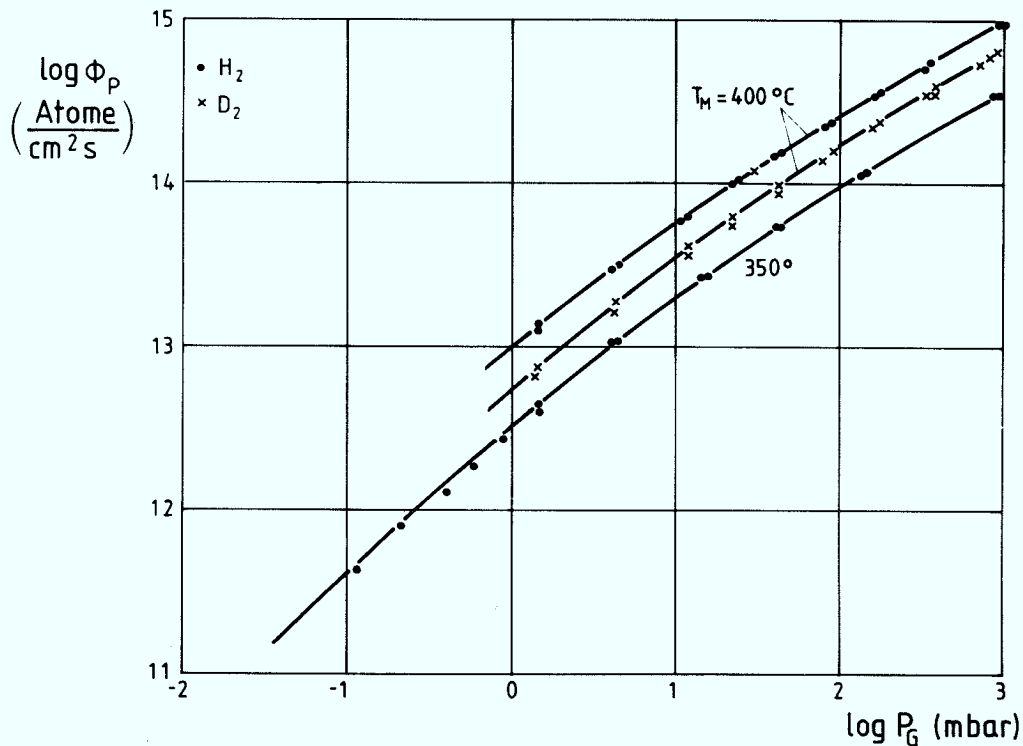


Abb.6.8 Doppelt logarithmische Auftragung der Größe ϕ_p als Funktion des Arbeitsdrucks P_G für Wasserstoff (Punkte) und Deuterium (Kreuze). Parameter ist die Membrantemperatur.

Der Umrechnungsfaktor liefert die Größe $2\sigma_k(K_S)^2$ gemäß Gl.(6.2). Benutzt man für die Löslichkeit die Werte, die in Tab.6.1 angegeben sind, so erhält man für die Freisetzungsratenkonstante $2\sigma_k$

$$\text{bei } T_M = 350^\circ\text{C} \text{ und für } \text{H}_2 \quad 2\sigma_k = 3.8 \times 10^{-23} \quad (\text{cm}^4/\text{Atome s}) ,$$

$$\text{bei } T_M = 400^\circ\text{C} \text{ und für } \text{H}_2 \quad 2\sigma_k = 9.0 \times 10^{-23} \quad (\text{cm}^4/\text{Atome s}) ,$$

$$\text{für } \text{D}_2 \quad 2\sigma_k = 6.7 \times 10^{-23} \quad (\text{cm}^4/\text{Atome s}) .$$

Die Ratenkonstante $2\sigma_k$ ist in diesem Fall etwa um einen Faktor 2 unsicher. Obwohl diese Bestimmung mehr den Charakter einer Abschätzung trägt, stimmen die Werte gut mit denen in Tab.6.1 überein.

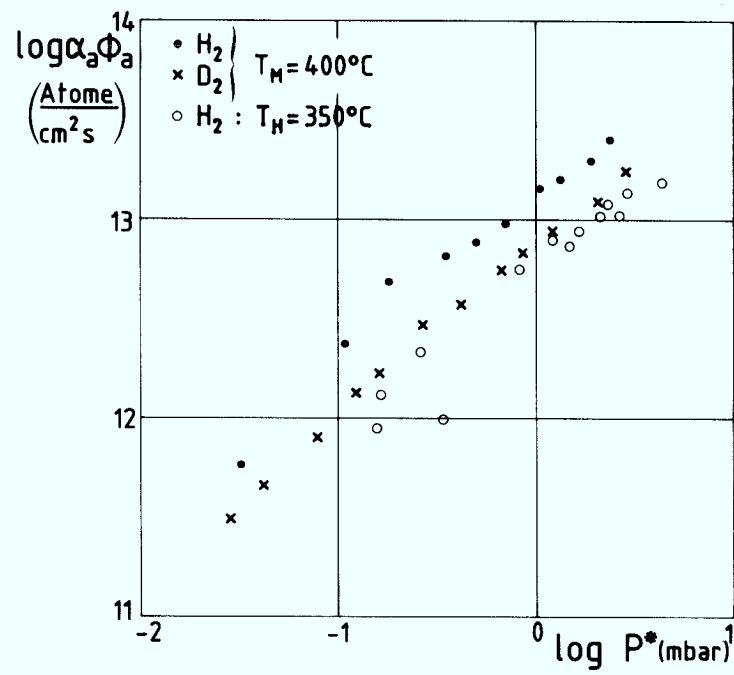


Abb.6.9 Atomare eintretende Flußdichte $\alpha_a \phi_a$ als Funktion des Äquivalentendrucks P^* , wie sie aus den Abb.6.7 und Abb.6.8 ermittelt wurden.

6.3 INSTATIONÄRE PERMEATIONSEXPERIMENTE MIT MOLEKULAREM WASSERSTOFF

6.3.1 BESCHREIBUNG DES MEßVERFAHRENS

Wie im Kap.2.4.2.2 ausgeführt wurde, erlauben die instationären Permeationsmessungen im Bereich kleiner Permeationszahlen W die direkte Bestimmung der Freisetzungsratenkonstanten $2\sigma k_r$. Da die Experimente bei niedrigeren Arbeitsdrücken ($\approx 0.01 \leq P_G \leq 0.5$ mbar) durchgeführt wurden, wurde die Anlage zuvor erneut sorgfältig vorbehandelt und ausgegast. Der Basisdruck schwankte weniger als 1%.

Es wurden hierfür nur Experimente mit Wasserstoff durchgeführt. Nachdem die Membrantemperatur und die gewählte Permeationsrichtung eingestellt waren, wurde der Gaseinlaßbereich durch das Schieberventil geschlossen.

Molekularer Wasserstoff wurde dann durch das Nadelventil (siehe Abb.3.1) eingelassen. Die Zeit bis zum Erreichen des gewünschten Drucks reicht bis maximal 20 s, d.h. sie war klein gegen die Dauer des Experimentes. Der Zeitpunkt $t=0$ für den Beginn der Permeationsmessung war dann die mittlere Zeit zwischen dem Beginn des Einlasses und dem Erreichen des Soll-drucks.

Der zeitliche Anstieg des Drucksignals im Analysebereich wurde sowohl auf einem Schreiber analog verfolgt als auch in konstanten Zeitintervallen digital erfaßt. Nach Erreichen des stationären Zustandes war die "Begasungsphase" des Experimentes abgeschlossen.

Danach wurde im Gaseinlaßbereich das Schieberventil zur Turbo-Molekularpumpe geöffnet, so daß der Primärdruck schlagartig abfiel (Zeitkonstante $\tau_p \approx 0.04$ s). Dieser Zeitpunkt bezeichnete den Beginn ($t = 0$) der "Ausgasungsphase" des Experimentes.

Das abnehmende Drucksignal im Analysebereich wurde bis zu einer Stunde analog verfolgt und in regelmäßigen Zeitabständen digital erfaßt.

Danach wurde die Permeationsrichtung umgekehrt und erneut gemessen.

Meßreihen wurden bei zwei Membrantemperaturen durchgeführt: $T_M=350^\circ\text{C}$ (Arbeitsdruck von 0.30-0.55 mbar) und $T_M=400^\circ\text{C}$ (Arbeitsdruck von 0.09-0.35 mbar). Für die gewählten Drucke ist die Permeationszahl W kleiner als Eins (siehe Abb.6.1). Beispielsweise ist $W=1$ bei $P_G=1.2$ mbar und $T_M=400^\circ\text{C}$.

6.3.2 ERGEBNISSE UND BESTIMMUNG DER FREISETZUNGSRATENKONSTANTEN ($2\sigma k_r$)

Zur Auswertung der Beobachtungen wurden die für $W<1$ gültigen Gleichungen (2.31) und (2.32) herangezogen. In diesem rekombinationsbestimmten Bereich ist die Konzentrationsverteilung $c(t)$ in der Membran homogen und nur von der Zeit abhängig. Eine Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der Permeationsflußdichte $\phi_p(t) = 2\sigma k_r c^2(t)$ sollte daher die Bestimmung von $2\sigma k_r$ ermöglichen. Allerdings läßt sich die Konzentration $c(t)$ nicht direkt messen. Sie wird durch den gemessenen Druck auf der Sekundärseite ersetzt. Es gilt nämlich wegen Gl.(5.1)

$$c(t) = [\phi_p(t)/2\sigma k_r]^{1/2} \propto [(P(t)-P_O)/2\sigma k_r]^{1/2} = [\Delta P(t)/2\sigma k_r]^{1/2}.$$

P_O ist der Basisdruck im Analysebereich. Da die Lösungsgleichungen (2.31) und (2.32) nur Konzentrationsverhältnisse enthalten, kann man die Proportionalität ausnutzen und für die Begasungsphase

$$\ln \left[\frac{\sqrt{\Delta P(t)} + \sqrt{\Delta P_E}}{\sqrt{\Delta P(t)} - \sqrt{\Delta P_E}} \cdot \frac{\sqrt{\Delta P_A} - \sqrt{\Delta P_E}}{\sqrt{\Delta P_A} + \sqrt{\Delta P_E}} \right] = 1.9 \times 10^{14} \sqrt{2\sigma k_r} \sqrt{\Delta P_E} t = B \sqrt{\Delta P_E} t, \quad (6.3)$$

anstelle der Gl.(2.31) erhalten. Hierbei sind $\Delta P(t)$, ΔP_A und ΔP_E Abkürzungen für die Differenzen des momentanen Drucks $P(t)$, des stationären Anfangsdrucks P_A und des stationären Enddrucks P_E mit dem Basisdruck P_O . Den

Zahlenwert des Faktors auf der rechten Seite der Gleichung erhält man, wenn die Drucke in mbar und die Zeiten t in min eingesetzt werden; die Größe

$$B = 1.9 \times 10^{14} \sqrt{2\sigma k_r} \quad (6.4)$$

enthält die gesuchte Freisetzungsratenkonstante $2\sigma k_r$.
Für die Ausgasungsphase erhält man analog

$$1/\sqrt{\Delta P(t)} - 1/\sqrt{\Delta P_A} = 9.4 \times 10^{13} \sqrt{2\sigma k_r} t = Bt/2, \quad (6.5)$$

anstelle von Gl.(2.32).

Zur Auswertung der Messung wurden hinreichend viele Wertepaare $(P(t'), t')$ entnommen, und die passenden Größen B berechnet. Sie sollten innerhalb eines Experimentes unabhängig von der Zeit sein. Es zeigte sich, daß die Schwankungen um den Mittelwert unter 2% blieben. Diesen Mittelwert kann man dann in die Gl.(6.3) bzw. Gl.(6.5) einsetzen und damit die an die experimentellen Daten am besten angepaßte Kurve erhalten. Dieses Vorgehen ermöglicht auch eine einfache Beurteilung zur Qualität der Anpassung.

Die Abbildungen 6.10 und 6.11 zeigen Beispiele für die Permeationsrichtung 2→1. Abb.6.10 zeigt die gemessenen zeitlichen Verläufe des Drucks (durchgezogene Linie) im Analysebereich für zwei Primärdrucke 0.3 und 0.4 mbar, nach dem Gaseinlaß (a) und nach dem Öffnen des Schiebertentils (b). Die Membrantemperatur betrug $T_M = 350^\circ\text{C}$. Die Symbole markieren den am besten angepaßten Fit. Wie man sieht, lassen sich gemessener und berechneter Verlauf gut zur Deckung bringen. Allerdings mußte bei der Anpassung ein vom gemessenen Basisdruck P_0 etwas abweichender Wert benutzt werden, ebenso bei den Begasungsexperimenten ein vom gemessenen stationären Enddruck P_E abweichender Druck. Die für den Fit benutzten Werte sind in den Abbildungen als Striche markiert.

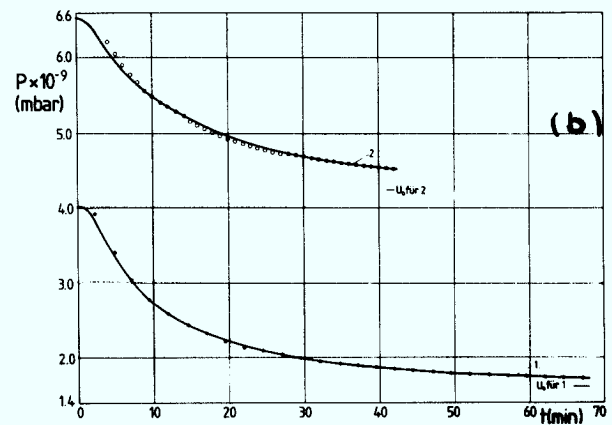
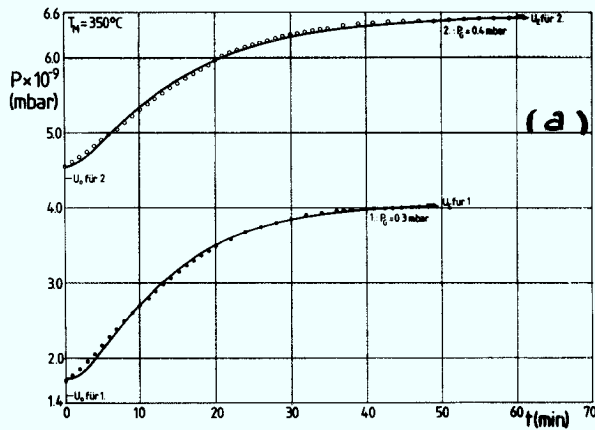


Abb.6.10 Zeitabhängiger Verlauf des Drucks (durchgezogene Linie) im Analysebereich für die Primärdrucke 0.3 und 0.4 mbar: (a) Begasungsphase, (b) Ausgasungsphase. Die Membrantemperatur ist dabei 350°C . Die Symbole bezeichnen den am besten angepaßten Fit.

Die Abb.6.11 enthält weitere zwei Beispiele für die Primärdrucke 0.2 und 0.35 mbar im Begasungsfall (a) bzw. Ausgasungsfall (b). Die Membrantemperatur betrug hier $T_M = 400^{\circ}\text{C}$.

Aus den Experimenten erhält man dann

$T_M = 350^{\circ}\text{C}$:	$2\sigma k_r = 7.2 \times 10^{-23}$	$(\text{cm}^4/\text{Atome s})$	Begasung
	$2\sigma k_r = 6.4 \times 10^{-23}$	$(\text{cm}^4/\text{Atome s})$	Ausgasung
$T_M = 400^{\circ}\text{C}$:	$2\sigma k_r = 1.2 \times 10^{-22}$	$(\text{cm}^4/\text{Atome s})$	Begasung
	$2\sigma k_r = 1.1 \times 10^{-22}$	$(\text{cm}^4/\text{Atome s})$	Ausgasung

Die Umkehrung der Permeationsrichtung erbrachte dieselben Werte. Dies bedeutet, daß die Membran hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften symmetrisch war. Der Fehler von ca. 10% ist im wesentlichen auf die Unsicherheit in der Bestimmung des in der Rechnung benutzten Basisdrucks P_0 zurückzuführen. Die Tatsache, daß die Messungen in Bereichen $W \approx 0.1$ durchgeführt wurden - die zur Auswertung benutzten Formeln jedoch nur im Grenzfall $W \rightarrow 0$ gelten, drückt sich in Abweichungen des berechneten vom

gemessenen Verlaufs bei kleineren Zeiten (≤ 2 min) aus. Beispielsweise ist am Anfang der Begasung die Konzentration in der Membran noch inhomogen verteilt. Daher ist die beobachtete Permeationsflußdichte zunächst kleiner als die berechnete. Am Beginn der Ausgasungsphase fällt die Permeationsflußdichte ϕ_p nicht so rasch wie theoretisch erwartet. Die zeitliche Verzögerung für den Abfall ist näherungsweise $(x_0)^2/\pi D$ und entspricht etwa 2 min bei $T_M = 350^\circ\text{C}$. Dieses Verhalten konnte bei allen Messungen beobachtet werden und ist auch in den Abb.6.10 und 6.11 zu erkennen. Daher wurden die Beobachtungen innerhalb der ersten Minuten bei der Bestimmung des Mittelwerts von B bzw. $2\sigma k_r$ nicht berücksichtigt.

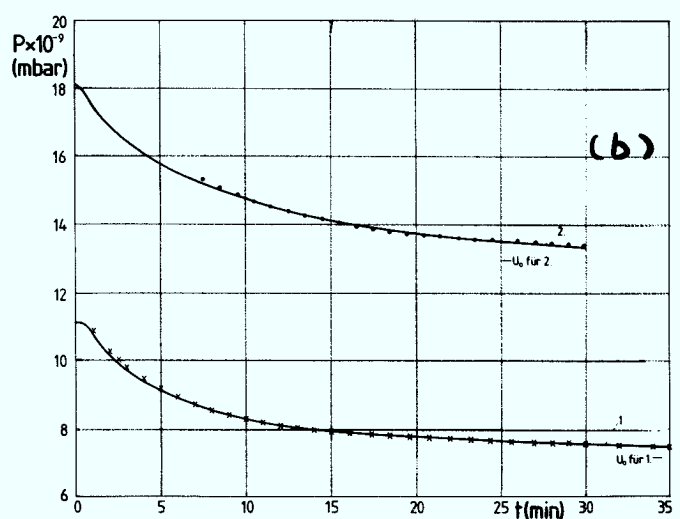
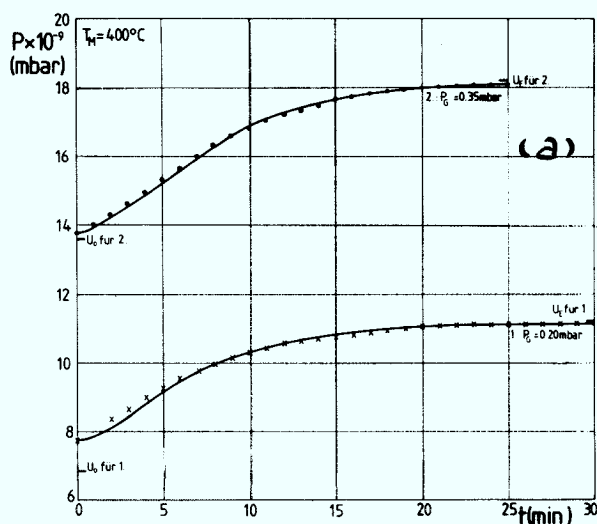


Abb.6.11 Analog zu Abb.6.10 sind diese Be- und Ausgasungskurven als Funktion der Zeit t in min aufgetragen. Hierbei betrug die Membrantemperatur 400°C .

6.4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

In der folgenden Tab.6.2 sind alle bisherigen Ergebnisse zusammengefaßt. Die ersten beiden Spalten der Tabelle enthalten die Kürzel der ermittelten

Materialeigenschaften in den hier benutzten Einheiten. Hierbei ist DK_s die Permeationskonstante, D der Diffusionskoeffizient, $2\sigma k_s$ die Eindringungs- und $2\sigma k_r$ die Freisetzungsratenkonstante. Das Verhältnis $D/2\sigma k_r = R_c$ ist die Recyclingkonstante des Materials und K_s die durch das Sieverts'sche Gesetz definierte Löslichkeit.

Danach folgen die bei bestimmten Membrantemperaturen T_M gefundenen Werte der Materialkonstanten. In den Arrhenius-Beziehungen ist die Aktivierungsenergie in kcal/Mol angegeben. Die Temperaturen sind in K einzusetzen. Die nächste Spalte gibt den im Experiment gewählten Temperaturbereich bzw. die Temperaturen an. Danach folgen zwei Spalten, aus denen das beim Permeationsexperiment benutzte Wasserstoffisotop und die angewandten Meßmethoden ersichtlich sind. H_2 bzw. D_2 steht für die Beaufschlagung mit molekularem Wasserstoff bzw. Deuterium, H^O bzw. D^O für die atomare Beaufschlagung der Membran. Ergebnisse wurden aus der Beobachtung des stationären Zustandes wie auch des instationären Verlaufs gewonnen. Bei den Beobachtungen des instationären Permeationsverlaufs ist zusätzlich angegeben, ob es sich um ein Begasungs- bzw. Ausgasungsexperiment gehandelt hat: H_2 EIN bzw. H_2 AUS.

Die vorletzte Spalte gibt den Bereich der Permeationszahl W während des Experimentes bzw. für eine Extrapolation an.

Schließlich weist die letzte Spalte auf das Kapitel hin, in dem die Beobachtungen beschrieben sind.

Der obere Teil der Tabelle enthält nur die experimentell bestimmte Größen, wohingegen der untere Teil der Tabelle die Größen angibt, die daraus berechnet wurden.

Die Rechenvorschrift ist in der Spalte "Bestimmungsmethode" eingetragen. Die in der Tabelle angegebenen Werte für die Materialkonstanten sind wegen der verschiedenen Meßmethoden mit unterschiedlichen Fehlern behaftet und entsprechend zu wichten. Insbesondere gilt das für die beobachteten Freisetzungsratenkonstanten $2\sigma k_r$. Sie sind in der Abb.6.12 in Form eines Arrhenius-Diagramms gesondert eingetragen. Die Geraden entsprechen der berechneten Arrhenius-Beziehung aus der Tab.6.1 bzw. Tab.6.2; die durchgezogene Linie gilt für Wasserstoff, die gestrichelte für Deuterium. Die Enden der Geraden entsprechen den Grenzen der untersuchten Temperaturbereiche.

Größe	Einheiten	Werte	T _M (°C)	Isotop	Bestimmungsmethode	W	Kapitel
DK _S	Atome/cm s mbar ^{1/2}	1.9×10 ¹⁶ exp(-13.4/RT) 1.3×10 ¹⁶ exp(-13.4/RT)	150 - 400 300 - 400	H ₂ D ₂	stationäre Permeation	>>1	6.1.2
D	cm ² /s	1.7×10 ⁻² exp(-12.1/RT) 1.4×10 ⁻² exp(-12.1/RT)	150 - 400 300 - 400	H ₂ D ₂	instationäre Permeation	>>1	6.1.4
(2σk _s)	Atome/cm s mbar	4.0×10 ¹⁷ exp(-12.9/RT) 2.3×10 ¹⁷ exp(-12.9/RT)	150 - 400 300 - 400	H ₂ D ₂	stationäre Permeation	<<1	6.1.3
(2σk _r)	cm ⁴ /Atome s	1.2×10 ⁻²²	400	H ₂ Ein	instationäre Permeation	<1	6.2.2
		1.1×10 ⁻²²	400	H ₂ Aus	instationäre Permeation	<1	6.2.2
		9.0×10 ⁻²³	400	H ^o	stationäre Permeation	<1	6.3.2
		6.7×10 ⁻²³	400	D ^o	stationäre Permeation	<1	6.3.2
		7.2×10 ⁻²³	350	H ₂ Ein	instationäre Permeation	<1	6.2.2
		6.4×10 ⁻²³	350	H ₂ Aus	instationäre Permeation	<1	6.2.2
		3.8×10 ⁻²³	350	H ^o	stationäre Permeation	<1	6.3.2
(2σk _r)	cm ⁴ /Atome s	3.3×10 ⁻¹⁹ exp(-10.3/RT) 2.5×10 ⁻¹⁹ exp(-10.3/RT)	150 - 400 300 - 400	H ₂ D ₂	(2σk _s) D ² /(DK _S) ²	---	6.1.5
D/(2σk _r)	Atome/cm ²	5.2×10 ¹⁶ exp(-1.8/RT) 5.5×10 ¹⁶ exp(-1.8/RT)	150 - 400 300 - 400	H ₂ D ₂	(DK _S) ² /(2σk _s) D	---	6.1.5
K _S	Atome/cm ³ mbar ^{1/2}	1.1×10 ¹⁸ exp(-13/RT) 9.6×10 ¹⁷ exp(-13/RT)	150 - 400 300 - 400	H ₂ D ₂	(DK _S)/D	---	6.1.5

Tab.6.2 Zusammenfassung der Ergebnisse (3.Spalte) für die verschiedenen Ratenkonstanten (1.Spalte) aus den unterschiedlichen in dieser Arbeit angegebenen Meßmethoden (6.Spalte). Angegeben sind die Einheiten (2.Spalte), der untersuchte Temperaturbereich (4.Spalte), die untersuchte Isotope (5.Spalte) sowie der gültige Bereich der Permeationszahl W (7.Spalte) und der Hinweis auf die entsprechenden Kapitel (8.Spalte). Der obere Teil enthält die experimentell gewonnenen Größen, der untere die berechneten.

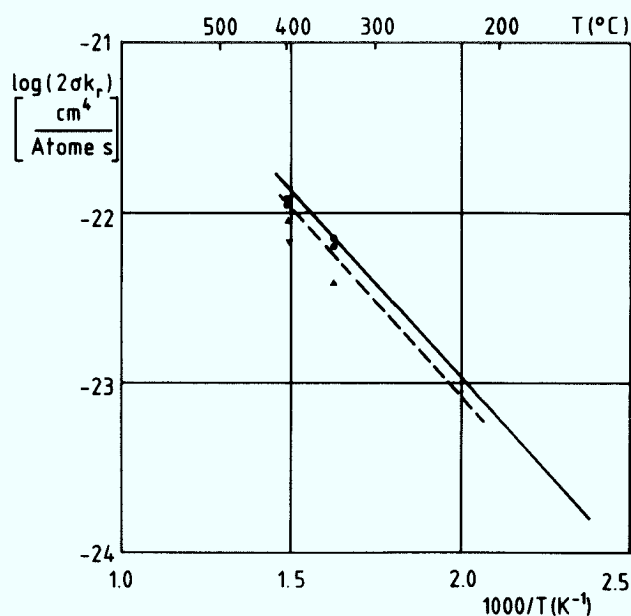


Abb.6.12 Arrhenius-Diagramm für die in dieser Arbeit gewonnenen Freisetzungsratenkonstanten $2\sigma k_r$. Aus der Tab.6.1 bzw. Tab.6.2 stammen die Arrhenius-Beziehungen für Wasserstoff (durchgezogene Linie) und Deuterium (gestrichelte Linie) mit einer Aktivierungsenergie von 10.3 kcal/Mol. Die Länge der Geraden entspricht dem untersuchten Temperaturbereich. Die aus den Be- und Ausgasungsmessungen gewonnenen Werte sind durch Punkte, die aus den Messungen des inneren Drucks P^* durch Dreiecke (Spitze nach oben: Wasserstoff, Spitze nach unten: Deuterium) angegeben.

Die Unsicherheit, die im Kap.6.1.5 schon diskutiert worden ist, beträgt hierbei etwa 40%. Innerhalb des Meßfehlers ist die Übereinstimmung mit den aus den Be- und Ausgasungsmessungen (Punkte) gewonnenen Werten gut. Die Werte, die aus dem Vergleich mit dem inneren Druck P^* gewonnen worden sind (Dreiecke; Spitze nach oben: Wasserstoff, Spitze nach unten: Deuterium) und die mehr Schätzwerte sind, weichen stärker ab.

Die Aktivierungsenergien für den Freisetzungsprozeß sind mit 10.3 kcal/Mol annähernd gleich für beide Isotope. Hinsichtlich des Vorfaktors

bestehen jedoch größere systematische Unsicherheiten, wie z.B. in den Kalibrierungsfaktoren für die Druckmeßgeräte oder in der Bestimmung des Saugvermögens der Pumpe. Sie können bis zu 20% ausmachen. Die innerhalb der Fehlergrenzen unterschiedlichen Freisetzungsratenkonstanten für Wasserstoff und Deuterium weisen auf einen Isotopieeffekt hin. Das Verhältnis der Vorfaktoren aus den berechneten Arrheniusgeraden von 1.32 und das Verhältnis aus den gemessenen Einzelwerten (Punkte) von 1.34 liegt nahe bei der Wurzel aus dem Verhältnis der Isotopenmassen (1.41).

Für die Eindringratenkonstante $2\sigma k_s$ gelten hinsichtlich der systematischen Fehler ähnliche Überlegungen wie für die Konstante $2\sigma k_r$, die schon in Kap.6.1.3 (Abb.6.4) diskutiert wurden. Obwohl die Ratenkonstante $2\sigma k_s$ stark temperaturabhängig ist - entsprechend einer Aktivierungsenergie von 12.9 kcal/Mol für beide Isotope - bleibt die daraus berechnete Eindringwahrscheinlichkeit $\sigma\alpha_m$ selbst für höhere Temperaturen noch sehr klein. Beispielsweise ist $\sigma\alpha_m = 3.9 \times 10^{-12}$ für $T_M = 100^\circ\text{C}$. Bei $T_M = 400^\circ\text{C}$ ist $\sigma\alpha_m = 9.0 \times 10^{-9}$. Diese Werte lassen sich mit dem früher angegeben vergleichen: für den rostfreien Stahl 1.4321 ist $\sigma\alpha_m = 1.3 \times 10^{-9}$ bei $T_M = 400^\circ\text{C}$ /Rota80/, für α -Fe bei $T_M = 92^\circ\text{C}$ ist $\sigma\alpha_m = 3.0 \times 10^{-10}$ /Waelbroeck79/.

Die beobachteten Werte für die Permeationskonstante DK_s lassen sich mit Werten aus der Literatur vergleichen. Den Vergleich gibt Abb.6.13. Die Ergebnisse für einfachen Wasserstoff der vier oben im Bild genannten Autoren sind bis auf Tanabe /Tanabe84/ im Report von LeClaire /LeClaire83/ zusammengefaßt. Diese Autoren haben Inconel 600 untersucht, jedoch bei höheren Temperaturen (die Länge der Arrhenius-Geraden in der Abbildung entspricht dem untersuchten Temperaturintervall). Tanabe hingegen hat in einem breiteren Temperaturbereich gemessen: $150^\circ\text{C} \leq T_M \leq 1200^\circ\text{C}$. Man sieht, daß die aus der vorliegenden Arbeit gewonnene Arrhenius-Beziehung für einfachen Wasserstoff in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Autoren steht.

Die Diffusionskonstante D wurde ebenfalls von anderen Autoren angegeben, die wiederum einfachen Wasserstoff benutzt haben. Einen Vergleich zeigt die Abb.6.14. Hier sind nur zwei Kurve zum Vergleich verfügbar, und zwar die von Tanabe /Tanabe84/ an Inconel 600 gewonnene Arrhenius-Beziehung

und die von Robertson /Robertson77/ an Inconel 718. Die Materialien unterscheiden sich durch ihren Ni-Gehalt: Inconel 600 hat ca. 74% Ni, Inconel 718 nur ca. 54% Ni.

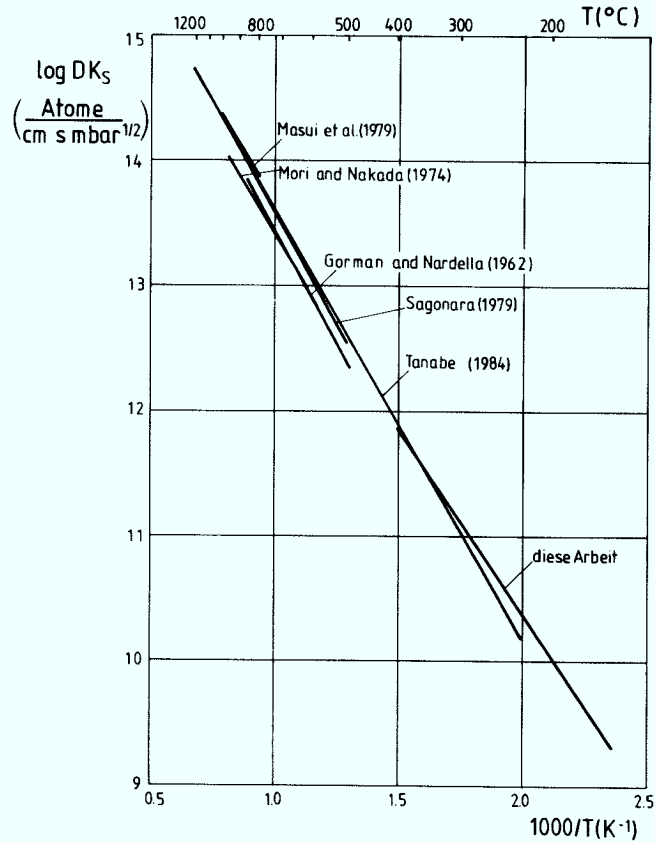


Abb.6.13 Vergleich der aus dieser Arbeit gewonnenen Arrhenius-Beziehung für die Permeationskonstante DK_s mit Literaturwerten /LeClaire83,Tanabe84/ für Inconel 600. Die Längen der Geraden entsprechen den untersuchten Temperaturintervallen.

Die Diffusivität ist jedoch hiervon nicht beeinflusst /Dresler72/. Die Übereinstimmung ist gut mit den Ergebnissen von Robertson, während die Kurve von Tanabe eine niedrigere Aktivierungsenergie liefert. Die Diskrepanz könnte in den unterschiedlichen Meßmethoden begründet liegen: von Robertson und uns wurde die time-lag-Methode benutzt, Tanabe hingegen

ließ den Arbeitsdruck schlagartig abfallen, nachdem sich ein stationärer Permeationszustand eingestellt hatte, und analysierte die zeitliche Entwicklung des Druckabfalls auf der Sekundärseite (Beschreibung der Methode in /Yamanishi83/).

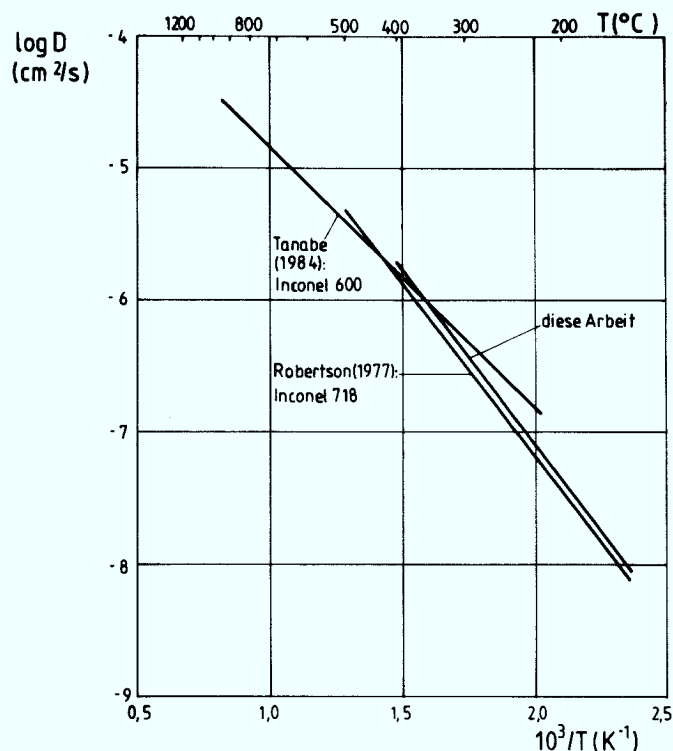


Abb.6.14 Vergleich der aus dieser Arbeit gewonnenen Arrhenius-Beziehung für die Diffusionskonstante D mit Literaturwerten für Inconel 600 und Inconel 718. Die Länge der Geraden entspricht dem untersuchten Temperaturintervall.

Aus DK_s und D kann man die Löslichkeit ausrechnen (letzte Zeile in der Tab.6.2). Die Löslichkeit von Wasserstoff in Inconel 600 wurde bislang noch nicht direkt gemessen, so daß ein Vergleich nicht möglich ist. Wir können aber die von Robertson und Tanabe gemessenen Werte für DK_s und D benutzen, um die Löslichkeit K_s für einfachen Wasserstoff auszurechnen. Es ergibt sich aus den Werten von Robertson $K_s = 1.3 \times 10^{18} \exp(-1.4/RT)$, aus

denen von Tanabe $K_s = 8.4 \times 10^{19} \exp(-6.8/RT)$. Erwartungsgemäß stimmt die Arrhenius-Beziehung von Robertson gut mit der in Tab. 6.2 angegebenen Beziehung überein. Hingegen ist die Diskrepanz zu der von Tanabe angegebenen Arrhenius-Beziehung recht groß. Sie ist hauptsächlich durch die unterschiedliche Diffusionskonstante bedingt.

Schließlich wurde in die Tab. 6.2 die aus dem Verhältnis $D/2\sigma_k$ berechnete Recyclingkonstante aufgenommen. Direkte Messungen dieser Konstanten wurden auch im Labor /Waelbroeck80/ und am Tokamak TEXTOR /Winter84-2/ durchgeführt.

Ein Vergleich mit diesen Ergebnissen wird ausführlich in Kap. 8 gebracht. Dort wird auch das Verfahren der Messungen an TEXTOR dargestellt.

7.0 EXPERIMENTELLE BEOBACHTUNGEN AN EINER UNSYMMETRISCHEN MEMBRAN

7.1 VORBEMERKUNGEN

Bei den bisher beschriebenen Beobachtungen blieb die Umkehrung der Permeationsrichtung unter sonst gleichen Bedingungen innerhalb der Meßgenauigkeit ohne Einfluß auf die Permeationsflußdichte: die untersuchte Inconel 600 Membran war hinsichtlich der Eigenschaften der beiden Oberflächen (Freisetzungsratenkonstante $2\sigma k_r$ und Eintrittsratenkonstante $2\sigma k_s$) symmetrisch. Diese Membran wurde jedoch unsymmetrisch, als bei einer späteren Temperatureichung der Wolframwendeln die Filamente zu hoch erhitzt wurden: die maximalen Temperaturen betrugen kurzfristig (ca. 2 min) 2550 K für das Filament 1 und 2750 K für das Filament 2 (siehe Abb.5.2). Durch eine post mortem Analyse wurde dann bestätigt, daß Wolfram auf die umgebenden Wände - einschließlich die Membran - deponiert worden war. Eine chemische Analyse /Chem.Anal./ zeigte, daß die Oberfläche von mehr als 40% W bedeckt war. Der Rest waren Nickel (200 ppm), Chrom (200 ppm) und Eisen (750 ppm). Beide Oberflächen wurden unterschiedlich mit Filamentmaterial kontaminiert, was zu einer starken Veränderung der Oberflächeneigenschaften führte. Die Membran wurde zusätzlich unsymmetrisch.

Bei unterschiedlichen Eintritts- und Austrittsratenkonstanten verhalten sich die stationären Permeationsflußdichten entsprechend, wenn die Permeationsrichtung umgekehrt wird. Bei einer Beaufschlagung mit molekularem Wasserstoff ist besonders im Übergangsbereich bei $\bar{W} \approx 1$ ein Effekt zu beobachten. Er wächst mit dem Grad der Unsymmetrie. Die Abb.2.13 zeigt dies am Beispiel der sich stationär einstellenden Permeationsflußdichten im intermediären W-Bereich. Die im Zeitverhalten zu erwartenden Unterschiede und die bei atomarer Beaufschlagung sind aus der Tab.2.1 ersichtlich.

Die Permeationsmessungen nach der Kontaminierung der Membran zeigten eine deutliche Erhöhung beider Freisetzungsratenkonstanten, und ferner konnte eine Unsymmetrie im Permeationsverhalten beobachtet werden: der Permeationsfluß in Richtung 1→2 war bei atomarer Beaufschlagung kleiner als der in Richtung 2→1 unter sonst gleichen Bedingungen. Dies deutet darauf hin, daß die Austrittsratenkonstante $2\sigma k_r$ auf der Seite 2 sich weniger erhöht hatte als die auf der Seite 1. Es konnte nicht festgestellt werden, ob die Zunahme auf einer Erhöhung des Wertes der Rekombinationsratenkonstante k_r oder der Rauigkeit σ beruhte.

Im folgenden sind Beobachtungen beschrieben, die an der unsymmetrischen Membran gesammelt wurden. Sie dienten im wesentlichen dazu, die Veränderung zu dokumentieren und den Grad der Unsymmetrie festzustellen. Die Ergebnisse lassen sich im Rahmen des im Kap.2.5 skizzierten Modells verstehen.

7.2 BESTIMMUNG DER CHARAKTERISTISCHEN VOLUMEN- UND OBERFLÄCHENGRÖSSEN

7.2.1 BEOBACHTUNG DER STATIONÄREN PERMEATIONSFLUSSDICHTEN

Durch die Kontaminierung der Oberflächen sollten sich die Volumeneigenschaften der Membran nicht ändern. Daher wurde zunächst geprüft, daß sich die Permeabilität DK_s und die Diffusionskonstante D nicht geändert hatten. Hierzu wurden die sich zu verschiedenen Primärdrücken stationär einstellenden Permeationsflußdichten beobachtet. Im intermediären W -Bereich ($W \approx 1$) kann das Experiment auch Aufschluß über die Unsymmetrie der Membran geben, wenn man die Permeationsrichtung umkehrt (siehe Abschnitt 2.5.1).

Permeationsexperimente wurden nur mit Wasserstoff und bei der Membrantemperatur von 400°C durchgeführt. Der Primärdruck P_G wurde zwischen 2×10^{-4} und 10^3 mbar variiert, und die sich einstellende stationäre Flußdichte ϕ_p gemessen. Die Durchführung der Messungen erfolgte wie im Kap. 6.1 schon beschrieben wurde. Nach Abschluß einer vollständigen Meßreihe wurde die Primärseite gut ausgegast und die Permeationsrichtung gewechselt.

Die Abb. 7.1 zeigt die Meßergebnisse. Aufgetragen ist das Verhältnis $\phi_p/P_G^{1/2}$ (Atome/cm²s mbar^{1/2}) in Abhängigkeit vom Primärdruck P_G (mbar) in doppelt logarithmischer Skala. Die Kreise entsprechen den zur Richtung 1→2 gehörigen stationären Werten, die Punkte den zur Richtung 2→1. Zum Vergleich sind die Werte eingetragen, die gemessen wurden, als die Membran noch nicht kontaminiert war (gestrichelte Linie). Diese Kurve liegt unterhalb der für die kontaminierte Membran beobachteten Werte. Dies zeigt, daß sich die Permeationseigenschaften der Membran drastisch verändert haben müssen.

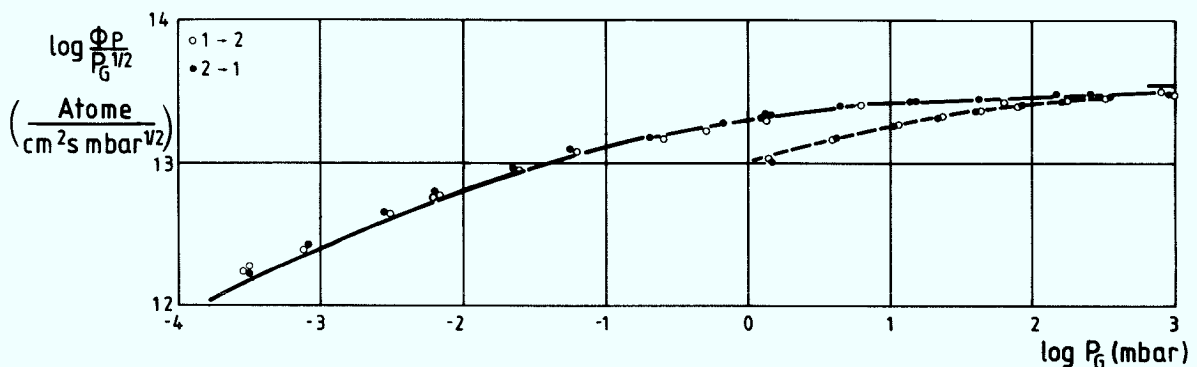


Abb. 7.1 Doppelt logarithmische Auftragung der Größe $\phi_p/P_G^{1/2}$ als Funktion des Arbeitsdrucks P_G für Wasserstoff bei $T_M=400^{\circ}\text{C}$ in Richtung 1→2 (Kreise) und 2→1 (Punkte). Die theoretische Anpassung ist durch die durchgezogene Linie angedeutet. Im Bereich $P_G \leq 0.1$ mbar ist der Transpirationseffekt berücksichtigt worden. Die an der symmetrischen Membran gewonnenen Werte sind als Vergleich aufgetragen (gestrichelte Linie).

Insbesondere deutet die Zunahme von ϕ_p in beiden Permeationsrichtungen bei sonst gleichem Druck daraufhin, daß beide Freisetzungsratenkonstanten $(2\sigma k_r)_1$ und $(2\sigma k_r)_2$ erhöht sind. Die erhöhte Freisetzung ermöglichte Permeationsmessungen bei niedrigeren Primärdrücken (bis herab zu $P_G \approx 5 \times 10^{-4}$ mbar) als früher. In diesem Druckbereich ($P_G \leq 0.1$ mbar in unserem Fall) ist der Transpirationseffekt (siehe z.B. /Dushman49/, /Bennett57/) infolge der unterschiedlichen Temperaturen von Membran und Druckmeßgerät zu berücksichtigen. In Abb.7.1 sind die damit korrigierten Meßwerte aufgetragen. Man sieht, daß sich die Beobachtungen und der theoretisch erwartete Verlauf decken. Der sich daraus ergebende Grenzwert bei hohem Druck (markiert durch einen Strich an der rechten Skala) ist derselbe wie der für die symmetrische Membran. Dies bedeutet, daß die Permeationsflußdichten in diesem Grenzfall unabhängig von den verschiedenen Oberflächeneigenschaften sind und nur von den Volumenparametern D und K_s abhängen. Dem Grenzwert entspricht

$$DK_s = 6.9 \times 10^{11} \quad (\text{Atome/cm s mbar}^{1/2}) .$$

Im Übergangsbereich zwischen 1 und 0.1 mbar deutet sich eine geringe Unsymmetrie an: die für die Richtung 1→2 beobachteten stationäre Permeationsflußdichten liegen unterhalb von denen für die Richtung 2→1. Anhand der theoretischen Berechnungen (Abb.2.12 in Abschnitt 2.5.1) läßt sich aus diesem Unterschied auf ein Verhältnis $b = (2\sigma k_r)_1 / (2\sigma k_r)_2 \leq 5$ schließen. Die Unsymmetrie läßt sich mit anderen Methoden genauer bestimmen. Das wird im Kap.7.3.1 und 7.3.2 beschreiben.

Bei kleineren Drücken (bis herab zu Drücken von $P_G \approx 10^{-4}$ mbar) führt die Berücksichtigung des Transpirationseffektes bei den Meßwerten zu einer guten Anpassung an den theoretischen Verlauf. Andernfalls würden die Flußdichten erheblich überschätzt werden. Die aus Abb.7.1 ersichtliche gute Übereinstimmung ist deshalb auch eine Bestätigung für die Wirksamkeit des Transpirationseffektes.

Die Extrapolation bei $P_G \rightarrow 0$ ergibt als mittlere Eintrittsratenkonstante

$$\text{für } T_M = 400^\circ\text{C} \quad \overline{2\sigma k_s} = 1.6 \times 10^{14} \quad (\text{Atome/cm}^2\text{s mbar}) .$$

Dieser Wert ist etwa zehnmal größer als der für die nicht kontaminierte Membran. Hieraus läßt sich mit Hilfe von Gl.(2.20) eine mittlere Freisetzungsratenkonstante

$$\text{von } \overline{2\sigma k_r} = 8.3 \times 10^{-22} \quad (\text{cm}^4 \text{Atome s})$$

ausrechnen, wenn man dabei die zu $T_M = 400^\circ\text{C}$ gehörigen Löslichkeit K_s benutzt. Diese Abschätzung zeigt, daß sich die Ratenkonstanten, die den Teilchenaustausch an der Oberflächen der Membran bestimmen, infolge der Kontaminierung stark erhöht haben.

Eine getrennte Abschätzung der beiden Freisetzungsratenkonstanten gemäß der Gleichung

$$\overline{2\sigma k_r} = 2(2\sigma k_r)_1(2\sigma k_r)_2 / [(2\sigma k_r)_1 + (2\sigma k_r)_2] \quad (7.1)$$

läßt sich bei molekularer Beaufschlagung nicht durchführen, da nur eine mittlere Eintrittsratenkonstante $\overline{2\sigma k_s}$ aus diesen Messungen zu gewinnen ist. Die weiteren Beobachtungen zeigen jedoch, daß $(2\sigma k_r)_1$ und $(2\sigma k_r)_2$ getrennt bestimmt werden können (siehe Kap.7.3.1. und 7.3.2).

7.2.2 BESTIMMUNG DER DIFFUSIONSKONSTANTEN D

Nach jeder Druckänderung wurde die zeitliche Entwicklung der Permeationsflußdichte bis zu der Einstellung ihrer stationären Werte verfolgt und die charakteristische Zeit τ^* ermittelt. Daraus läßt sich die Größe $D^* = (x_o)^2 / 6\tau^*$ (Gl.(2.29)) berechnen. Wie im Kap.2.5.2.1 beschrieben, strebt D^* für große Primärdrucke ($\bar{w} \rightarrow \infty$) gegen die Diffusionskonstante D. Dieses Verhalten wurde für die symmetrische Membran experimentell bestätigt (siehe Abschnitt 6.1.4), wobei jedoch die Halbwertszeit $(\tau^*)_{1/2}$ ermittelt und daraus die Größe $D^* = (x_o)^2 / 7.044(\tau^*)_{1/2}$ (Gl.(6.2)) berechnet wurde.

Da D eine Volumeneigenschaft des Materials beschreibt, sollte der Grenzwert unabhängig von einer eventuell vorhandenen Unsymmetrie und damit der Permeationsrichtung sein.

Um die Erwartung zu prüfen, wurden mit der kontaminierten Membran zeitabhängige Permeationsmessungen durchgeführt. Die gemessenen Größen D^* sind in Abb.7.2 in Abhängigkeit vom Primärdruck (mbar) aufgetragen (Richtung 1→2: Kreise, Richtung 2→1: Punkte).

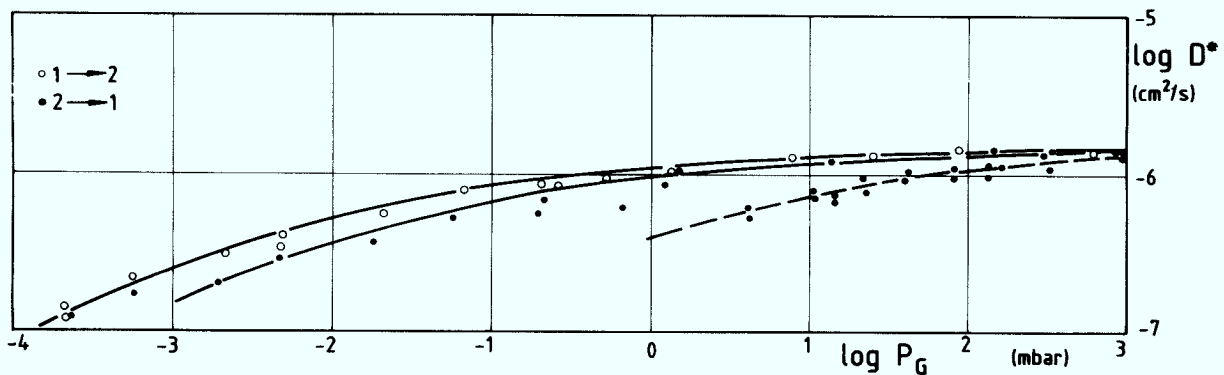


Abb.7.2 Doppelt logarithmische Auftragung der Diffusionskonstanten D^* als Funktion des Arbeitsdrucks P_G für Wasserstoff bei $T_M=400^\circ\text{C}$ in Richtung 1→2 (Kreise) und 2→1 (Punkte). Durch die Unsymmetrie der Oberflächeneigenschaften erhält man richtungsabhängige Zeit- bzw. Diffusionskonstanten. Die angepaßten theoretischen Verläufe streben bei $P_G \rightarrow \infty$ alle zum gleichem Grenzwert. Die an der symmetrischen Membran gewonnenen Werte und die dazugehörige theoretische Kurve sind zum Vergleich aufgetragen (gestrichelte Linie).

An sie sind die theoretisch erwarteten Verläufe (Abb.2.12) angepaßt (durchgezogene Linien). Man erhält für Drucke ≤ 10 mbar zwei unterschiedliche Verläufe für die beiden Permeationsrichtungen, da die Halbwertszeiten bei der Permeation in Richtung 2→1 kleiner sind als die in Richtung 1→2. Dies bedeutet, daß auf Seite 1 eine größere Austrittsratenkonstante als auf Seite 2 vorliegt.

Für große Primärdrucke streben jedoch die beiden Kurven, wie erwartet, den gleichen Grenzwert an.

Aus der Extrapolation erhält man

$$D = 1.6 \times 10^{-6} \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

in Übereinstimmung mit dem früher bei dieser Temperatur für die symmetrische Membran gewonnenen Wert. Wie schon die Permeationskonstante DK_s ist auch die Diffusionskonstante D als Volumeneigenschaft trotz der Verunreinigung der Oberflächen nicht geändert. Dies bestätigt unsere Erwartung, daß eine Kontaminierung der Membran lediglich zu einer Veränderung der Oberflächen- und nicht der Volumeneigenschaften führt. Der Niederdruckbereich ist damit besonders geeignet, um solche Einflüsse zu beobachten.

7.3 BESTIMMUNG DER FREISETZUNGSRATENKONSTANTEN $(2\sigma k_r)_1$ UND $(2\sigma k_r)_2$

7.3.1 EXPERIMENTE MIT MOLEKULARER BEAUFSCHLAGUNG IM INSTATIONÄREN FALL

Eine getrennte Bestimmung der beiden Freisetzungsratenkonstanten $(2\sigma k_r)_1$ und $(2\sigma k_r)_2$ lassen die Beobachtungen der zeitlichen Entwicklungen der Permeationsflußdichten zu, wenn man im Bereich kleiner Permeationszahlen W arbeitet, da in diesem Bereich die Permeation durch die Membran allein von den Oberflächeneigenschaften bestimmt ist. Die Methode ist analog zu der, die im Kap.6.3.1 für die symmetrische Membran beschrieben wurde. Wichtig hierbei ist ein möglichst niedriger und konstanter Basisdruck: er wurde ständig unter 1×10^{-9} mbar gehalten. Die Membrantemperatur betrug $T_M = 400^\circ\text{C}$.

Als erstes wurde der Wasserstoff auf Seite 1 auf einen Druck von $P_G = 4.9 \times 10^{-3}$ mbar gebracht und die Permeationsflußdichte ϕ_p bis zum Erreichen ihres stationären Wertes beobachtet ("Begasungs"-Phase). Anschließend wurde die Primärseite vollständig evakuiert und der Abfall von ϕ_p verfolgt ("Ausgasungs"-Phase). Am Tage danach wurde die Permeationsrichtung umgekehrt und das Experiment mit gleichem Primärdruck wiederholt. Die Ergebnisse zeigt Abb.7.3. Aufgetragen sind die im Analysebereich abgelesenen Drucke (Linie) als Funktion der Zeit. Sie sind der Permeationsflußdichte ϕ_p proportional. Die Punkte bzw. Kreuze sind berechnet. Die jeweilige Permeationsrichtung ist angegeben. Die linke Seite der Abbildung (a) zeigt den Anstieg der Permeationsflußdichte während der Begasungsphase, die rechte (b) den Abfall der Ausgasungsphase.

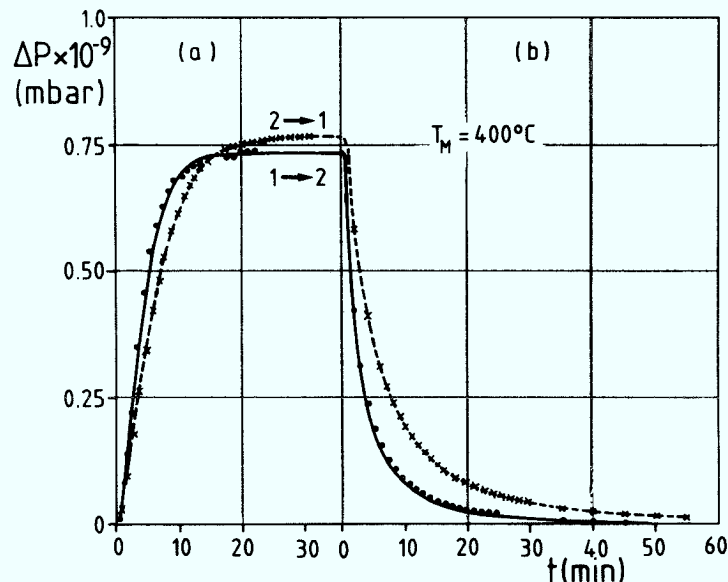


Abb.7.3 Meßkurven aus Begasungs- (a) und Ausgasungsmessungen (b) bei $P_G = 4.9 \times 10^{-3}$ mbar und $T_M = 400^\circ\text{C}$ in Richtung 1→2 (durchgezogene Linie) und in Richtung 2→1 (gestrichelte Linie). Die Anpassung der berechneten Werte (Punkte bzw. Kreuze) liefert die entsprechenden Freisetzungsratenkonstanten.

Bei Permeation in Richtung 1→2 wird der stationäre Zustand früher erreicht (≈20 min) als bei Permeation in Richtung 2→1 (≈30 min), jedoch ist der erreichte stationäre Wert um ≈ 10% niedriger. Das läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß die Freisetzungsratenkonstante $2\sigma k_r$ auf Seite 1 größer ist als auf Seite 2. Beaufschlagt man auf Seite 1, so bewirkt die höhere Freisetzungsratenkonstante auf dieser Seite einerseits eine raschere Einstellung des stationären Zustandes, vermindert aber andererseits die sich stationär einstellende Konzentration. Beaufschlagt man auf Seite 2, so ist der Wiederaustritt wegen der kleineren Ratenkonstanten vermindert, und infolgedessen die durch die Membran fließende Flußdichte erhöht. Die Zeit der Einstellung des stationären Zustandes wird dadurch verlängert. Ganz ähnlich lassen sich die unterschiedlichen Abhängigkeiten nach dem Evakuieren erklären (Ausgasungsphase, rechte Seite der Abbildung). Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den Schlußfolgerungen die aus den Permeationsexperimenten unter molekularer Beaufschlagung gezogen werden konnten (Kap.7.2.2).

Da bei dem gewählten Arbeitsdruck von 4.9×10^{-3} mbar die Permeationszahl $\bar{W} \approx 0.7$ ist, können näherungsweise zur Auswertung der Beobachtungen die für $\bar{W} < 1$ und für die unsymmetrische Membran gültigen Gl.(2.31') und (2.32') herangezogen werden. Die in den Gleichungen stehende Konzentration c ist proportional zur Wurzel aus dem im Analysebereich abgelesenen Druck P und kann durch diesen ersetzt werden. Beachtet man noch die unterschiedlichen Freisetzungsratenkonstanten, so ergibt sich für die Begasungsphase

$$\ln \left[\frac{(\sqrt{\Delta P(t)} + \sqrt{\Delta P_E}) (\sqrt{\Delta P_A} - \sqrt{\Delta P_E})}{(\sqrt{\Delta P(t)} - \sqrt{\Delta P_E}) (\sqrt{\Delta P_A} + \sqrt{\Delta P_E})} \right] = 9.4 \times 10^{13} \left[\frac{(2\sigma k_r)_1 + (2\sigma k_r)_2}{\sqrt{(2\sigma k_r)_A}} \right] \sqrt{\Delta P_E} t \quad (6.3')$$

anstelle der Gl.(2.31'). Wie schon im Kap.6.3.2 (Gl.(6.3)) für die symmetrische Membran beschrieben worden ist, sind $\Delta P(t)$, ΔP_A und ΔP_E die Differenzen des momentanen Drucks $P(t)$, des Anfangsdrucks P_A und des Enddrucks P_E mit dem Basisdruck P_0 . Die Drucke P sind in mbar, die Zeiten t in min einzusetzen. Die Ratenkonstante $(2\sigma k_r)_A$ ist der Austrittsseite zugeordnet (Index A) und daher gleich $(2\sigma k_r)_1$ oder $(2\sigma k_r)_2$ je nachdem, welche Permea-

tionsrichtung gewählt wurde. Die durch den thermischen Transpirationseffekt verursachte Korrektur in der Druckangabe mittelt sich nahezu heraus, weil die Gleichung nur die Differenzen aus den abgelesenen Drucken enthält.

Durch die Anpassung der berechneten Werte an die gemessene Kurve erfolgt durch Variation der Größe

$$B = 9.4 \times 10^{13} [(2\sigma k_r)_1 + (2\sigma k_r)_2] / \sqrt{(2\sigma k_r)_A}, \quad (6.4')$$

die eine Kombination der beiden Ratenkonstanten $(2\sigma k_r)_1$ und $(2\sigma k_r)_2$ enthält. Kehrt man die Permeationsrichtung um, so ändert sich der Wert für die Konstante im Nenner, und dadurch erhält man für B einen anderen Wert. Die beiden Konstanten lassen sich so getrennt bestimmen.

Für die Ausgasungsphase erhält man dann analog zu Gl.(2.32') bzw. (6.5):

$$\frac{1}{\sqrt{\Delta P(t)}} - \frac{1}{\sqrt{\Delta P_A}} = 4.7 \times 10^{13} \left[\frac{(2\sigma k_r)_1 + (2\sigma k_r)_2}{\sqrt{(2\sigma k_r)_A}} \right] t = Bt/2. \quad (6.5')$$

Die am besten angepaßten Werte sind in Abb.7.3 als Punkte für die Richtung 2→1 und als Kreise für die Richtung 1→2 eingetragen. Wie schon in Kap.6.3.2 dargelegt wurde, bereitet die Wahl der Werte P_A , P_E und P_O , die in der Gl.(6.3') bzw. (6.5') benötigt werden, besondere Schwierigkeiten. Die Abb.7.3 zeigt jedoch, daß die Anpassung sehr gut gelingt. Die Auswertung ergab für die Konstanten $2\sigma k_r$ die Werte

$$(2\sigma k_r)_1 = 1.5 \times 10^{-21} \quad \text{und} \quad (2\sigma k_r)_2 = 7.5 \times 10^{-22} \quad (\text{cm}^4/\text{Atome s})$$

aus der Begasungsphase und

$$(2\sigma k_r)_1 = 1.4 \times 10^{-21} \quad \text{und} \quad (2\sigma k_r)_2 = 5.8 \times 10^{-22} \quad (\text{cm}^4/\text{Atome s})$$

aus der Ausgasungsphase. Die Unsicherheit bei dieser Bestimmung macht etwa 20% aus.

Wie früher geschrieben, sind die Freisetzungsratenkonstanten auf beiden Seiten infolge der Überhitzung der Wolframwendeln wesentlich größer als die vor der Kontaminierung ($\approx 9.8 \times 10^{-23} \text{ cm}^4/\text{Atome s}$). Die Erhöhung der Freisetzungsratenkonstanten auf Seite 1 ist etwa doppelt so groß wie auf der Seite 2. Das Unsymmetrieverhältnis beträgt im Mittel $b = 2.2 \pm 0.2$. Es bestätigt die aus der Beobachtung der stationären Permeation unter molekularer Beaufschlagung gezogene Schlußfolgerung, daß die Unsymmetrie kleiner als 5 ist (Kap.7.2.1, Abb.7.1). Eine ähnliche Erhöhung der Ratenkonstanten ist früher schon nach Bedampfung der Oberfläche mit Palladium und Titanium /Waelbroeck79/ beobachtet worden.

7.3.2 EXPERIMENTE MIT ATOMARER BEAUFSCHLAGUNG IM STATIONÄREN ZUSTAND

Aus Permeationsmessungen unter atomarer Beaufschlagung läßt sich das Unsymmetrieverhältnis $b = (2\sigma k_r)_1 / (2\sigma k_r)_2$ bestimmen, wenn man den zur beaufschlagenden atomaren Flußdichte gehörigen Druck P^* kennt. Dieser Druck ist als "innerer" Druck P^* in Kap.2.4.1.1 definiert und erläutert worden.

Zur Bestimmung des Unsymmetrieverhältnisses wurden einige Permeationsexperimente mit atomarem Wasserstoff bei Membrantemperatur $T_M = 400^\circ\text{C}$ durchgeführt. Zunächst wurde bei einem Arbeitsdruck von $(P_G)_1 = 4.3 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ und heißem Filament 1 die Permeationsflußdichte $(\phi_p)_{1 \rightarrow 2} = 1.4 \times 10^{12} \text{ Atome/cm}^2\text{s}$ in Richtung 1 $\rightarrow$ 2 gemessen. Dann wurde die Permeationsrichtung umgekehrt und beim Druck von $(P_G)_2 = 4.4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ und heißem Filament 2 die Flußdichte $(\phi_p)_{2 \rightarrow 1} = 5.0 \times 10^{12} \text{ Atome/cm}^2\text{s}$ gemessen. Aus einer der Abb.6.8 entsprechenden Auftragung der Permeationsflußdichte ϕ_p in Abhängigkeit von Primärdruck P_G ergeben sich für die Richtung 1 $\rightarrow$ 2 $(P^*)_{1 \rightarrow 2} \approx 2.3 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ und für die Richtung 2 $\rightarrow$ 1 $(P^*)_{2 \rightarrow 1} \approx 1.3 \times 10^{-1} \text{ mbar}$.

Unter den hier gewählten Umständen ($\bar{W} \approx 0.9$ im Falle $1 \rightarrow 2$ und $\bar{W} \approx 2$ im Falle $2 \rightarrow 1$) ist die Gl.(2.22) heranzuziehen. Im allgemeinen folgt für die Permeationsrichtung $i \rightarrow j$

$$P_{i \rightarrow j}^* = \frac{(\alpha_a \phi_a)_i}{(2\sigma k_r)_i (K_s)^2} \quad (7.2)$$

Daraus wird das Unsymmetrieverhältnis

$$b = \frac{(2\sigma k_r)_1}{(2\sigma k_r)_2} \approx \frac{P_{2 \rightarrow 1}^*}{P_{1 \rightarrow 2}^*} \times \frac{(\alpha_a \phi_a)_1}{(\alpha_a \phi_a)_2} \approx \frac{P_{2 \rightarrow 1}^*}{P_{1 \rightarrow 2}^*} \times \frac{(\phi_a)_1}{(\phi_a)_2} \times \frac{(R_2)^2}{(R_1)^2} \times \frac{(P_G)_1}{(P_G)_2} \quad (7.3)$$

Hierbei ist berücksichtigt, daß die auf der Primärseite eintretende Flußdichte $\alpha_a \phi_a$ dem erzeugten atomaren Fluß ϕ_a proportional ist (siehe Kap.2.3). Ferner ist zu berücksichtigen, daß die Flußdichte mit $1/R^2$ abnimmt, wobei R der Abstand zwischen den Filamenten 1 bzw. 2 von der Flächenmitte der Membran ist. In der hier benutzten Apparatur war $R_1 = 5.8$ cm und $R_2 = 5.4$ cm.

Die zu den Arbeitsdrücken P_G an den heißen Filamenten erzeugten atomaren Flüsse können aus der Abb.5.5 entnommen werden und betragen $(\phi_a)_1 = 7.6 \times 10^{15}$ und $(\phi_a)_2 = 8.5 \times 10^{15}$ Atome/s.

Das als letzter Term in der Gl.(7.3) angebrachte Verhältnis der Arbeitsdrücke berücksichtigt, daß die Arbeitsdrücke P_G auf beiden Seiten der Membran nicht genau gleich einzustellen waren.

Mit diesen Werten und ihren Unsicherheiten liefert die Gl.(7.3) ein Unsymmetrieverhältnis von

$$b = (2\sigma k_r)_1 / (2\sigma k_r)_2 = 4.3 \pm 0.5 \quad .$$

Berücksichtigt man, daß die Werte für den "inneren" Druck P^* auf eine sehr indirekte Weise gewonnen sind, so stimmt der berechneten Wert mit dem aus den Be- und Ausgasungsbeobachtungen gewonnenen Ergebnis ($b = 2.2$) und mit dem aus der Abb.7.1 beobachteten Verhältnis ($b \leq 5$) gut überein.

8.0 BEOBACHTUNG DES WANDPUMPEFFEKTS AM LINER DES TOKAMAKS TEXTOR

8.1 VORBEMERKUNGEN

Die Beobachtung des Wandpumpeffekts bietet eine ideale Möglichkeit, das Wasserstoffrecycling der inneren Flächen eines Tokamaks, die dem Plasma zugekehrt ist, zu studieren. Die zeitliche Entwicklung der freigesetzten Flußdichte $\phi_r(t)$ nach einer plötzlichen Änderung der beaufschlagenden Flußdichte ϕ_a wird durch ϕ_a selbst und durch das Verhältnis $R_c = D/2\sigma k_r$, die Recyclingkonstante, bestimmt /Waelbroeck82/. Eine größere Diffusionskonstante D verlängert die zeitliche Entwicklung des Recycling-Vorgangs, eine größere Freisetzungsratenkonstante $2\sigma k_r$ verkürzt sie. Die Bestimmung der charakteristischen Zeit ("Langmuir"-Zeit) $\tau_L = R_c/\alpha_a \phi_a$, wie in Kap.2.3 beschrieben wurde, gibt Auskunft über die augenblickliche Fähigkeit der umgebenden Wände, den eingedrungenen Wasserstoff wieder abzugeben. Dies ist von besonderer Interesse für die Gaseinlaßsteuerung während einer Tokamakentladung.

In einem Tokamak treten jedoch besondere Schwierigkeiten auf:

1. Unsicherheiten in der Homogenität der Wandeigenschaften, wie
der Freisetzungsratenkonstanten $2\sigma k_r$, oder
der Wandtemperatur,
2. Unsicherheiten bei der Bestimmung der Homogenität und Größe der Flußdichte ϕ_a und
3. Unsicherheiten bei der Druckmessung und Bestimmung des Saugvermögens.

Die Vorteile sind jedoch herausfordernd:

1. die Beobachtung liefert eine über die gesamte innere Fläche gemittelte Materialkonstante, die das zu erwartende Recycling global beschreibt;
2. die Recyclingkonstante wird in situ gemessen und repräsentiert damit den augenblicklichen Zustand der Oberfläche;
3. ihre Abhängigkeit von der Art der Konditionierung und ihre Langzeitentwicklung lassen sich verfolgen.

Daher wurde ein erster Versuch dieser Art am Tokamak TEXTOR unternommen und ist im folgenden beschrieben. Weitere systematische Versuche sind später durchgeführt worden. Die Methode wird inzwischen auch am Tokamak JET /Dietz83/ und am ISX-B /Langley84/ angewendet.

8.2 BESTIMMUNG DER RECYCLINGKONSTANTEN R_C DES TEXTOR-LINERS

8.2.1 EXPERIMENTELLE ANORDNUNG

Abb.8.1 zeigt schematisch die zur Durchführung des Experimentes erforderlichen Teile von TEXTOR: es sind im wesentlichen das Vakuumgefäß von TEXTOR selbst mit dem innen liegenden Liner einerseits und das Quadrupol-Massenspektrometer (QMA) zur Druckmessung andererseits. Beide sind durch eine Verbindungsleitung L verbunden (Leitwert $C \approx 5 \text{ l/s}$).

Durch ein Einlaßsystem wird Wasserstoffgas mit der Rate E in den Torus (Volumen $V_T \approx 17 \text{ m}^3$) eingelassen und mit Turbo-Molekularpumpen (Saugvermögen $S_{p,T} \approx 6000 \text{ l/s}$) gepumpt, so daß sich ein gewünschter Arbeitsdruck P_T stationär einstellt. Dieser Druck kann, gedrosselt durch den Leitwert der

Verbindungsleitung L, im Quadrupol-Massenanalysator (QMA) gemessen werden. Sein Volumen ($V \approx 15 \text{ l}$) wird separat gepumpt (Saugvermögen von $S_{p,Q} \approx 95 \text{ l/s}$). Sein Basisdruck ist $P_{o,Q} \approx 10^{-8} \text{ mbar}$. In das Torusgefäß kann man zwei bzw. drei Antennen (RG) einfahren, mit deren Hilfe eine radiofrequenz-unterstützte Glimmentladung (RG-Entladung) in Wasserstoff aufrecht erhalten werden kann /Winter84-2/. Eine weitere Antenne (ECR) dient der Einspeisung von Hochfrequenz-Leistung, um eine Elektronen-Zyklotron-Resonanz im Plasma anzuregen /Sakamoto82,Ishii83/. Diese Vorrichtungen wurden zum Zwecke der Konditionierung im TEXTOR installiert.

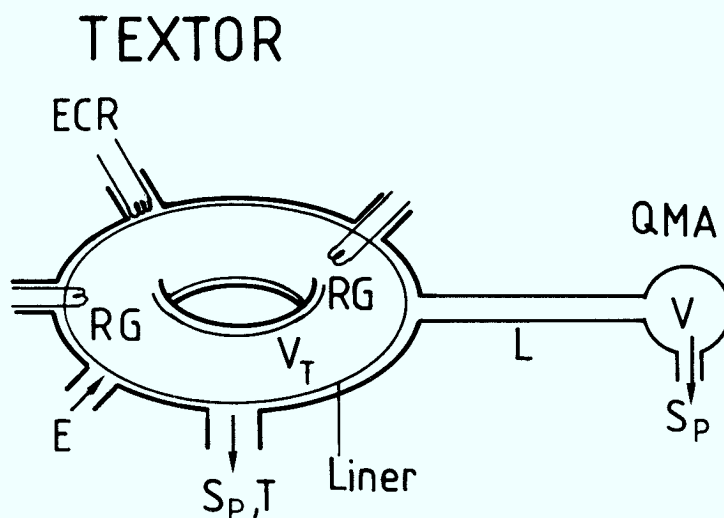


Abb.8.1 Schema der erforderlichen Teile zur Beobachtung des Wandpumpeffekts an Tokamak TEXTOR.

Aktiviert man z.B. die RG-Entladung, so wird ein Teil der Wasserstoffmoleküle ionisiert und zur Wand beschleunigt, die ihrerseits als Kathode geschaltet ist. Diese Wand ist bei TEXTOR ein zu Testzwecken ins Vakuumgefäß eingebauter Liner aus Inconel 625 der Dicke 1 mm. Wegen der annähernden Homogenität des Kathodenfalls wird die auftreffende Flußdichte der ionisierten Moleküle als überall gleich angenommen. Der Wasserstoff dringt nach seinem Aufprall in den Liner atomar ein und wird daraus - zeitlich verzögert - wieder freigesetzt. Der zeitliche Ablauf

dieses Recycling-Vorgangs hängt von der Recyclingkonstanten R_c ab. Die am Wandpumpeffekt beteiligte Innenfläche des Liners beträgt $\approx 34 \text{ m}^2$.

Der Wandpumpeffekt bewirkt eine kurzzeitige Änderung des Moleküldrucks $P_T(t)$ im Vakuumgefäß von TEXTOR, die als Druckänderung $P_Q(t)$ im Quadrupol und mit Hilfe eines Schreibers registriert wird. Später, wenn eindringende und austretende Flußdichte sich die Waage halten, erreicht der Moleküldruck seinen ursprünglichen Wert. Hierbei haben Messungen ergeben, daß der Permeationsfluß durch die TEXTOR-Wand vernachlässigbar bleibt. Unter Berücksichtigung des endlichen Leitwertes C der Verbindungsleitung L ergibt sich der Zusammenhang zwischen den beiden Drucken $P_Q(t)$ und $P_T(t)$ zu

$$P_T(t) = [1 + S_{p,Q}/C]P_Q(t) + (V_Q/C)[dP_Q(t)/dt] - (S_{p,Q}/C)P_{o,Q} \quad \text{/Banno83/} \quad (8.1)$$

Der erste Term enthält den Drosselfaktor $(1 + S_{p,Q}/C) \approx 20$. Der zweite Term, der den dynamischen Effekt beschreibt, kann besonders anfangs nicht vernachlässigt werden, weil die zeitliche Änderung des Drucks groß ist ($\approx 10^{-6} \text{ mbar/s}$). Der dritte Term repräsentiert den Einfluß des Basisdrucks von $5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ und liefert nur eine geringe Korrektur.

Zum Zwecke der Auswertung wurde das Rechenprogramm PERI /Wienhold83/ benutzt. Eingabegrößen sind die beobachtete Druckänderung und die apparativen Parameter. Fitgröße ist die charakteristische Recyclingzeit $\tau_L = D/(2\sigma k_r) \alpha_a \phi_a$, durch deren Variation beobachteter und berechneter Verlauf zur Deckung gebracht werden können. Ist $\alpha_a \phi_a$ bekannt, so läßt sich die Recyclingkonstante $D/2\sigma k_r$ ausrechnen.

8.2.2 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Abb.8.2 zeigt eine Meßkurve vom 25.6.1982, die sich nach dem Abschalten einer ECR-Entladung infolge der Pumpwirkung des Liners im Tokamak TEXTOR ergab.

Sie wurde als erste zur Bestimmung der Recyclingkonstanten in einem Tokamak benutzt. Aufgetragen ist der Druck P_Q (mbar) im Massenanalysator in Abhängigkeit von der Zeit t (s). Der Arbeitsdruck zur Zeit $t=0$ im TEXTOR-Gefäß war $P_T \approx 2 \times 10^{-5}$ mbar, der im Massenanalysator war $P_Q = 3.8 \times 10^{-6}$ mbar bei einem Basisdruck von $P_{o,Q} \approx 5 \times 10^{-8}$ mbar, die Temperatur des Liners betrug $T_L = 250^\circ\text{C}$.

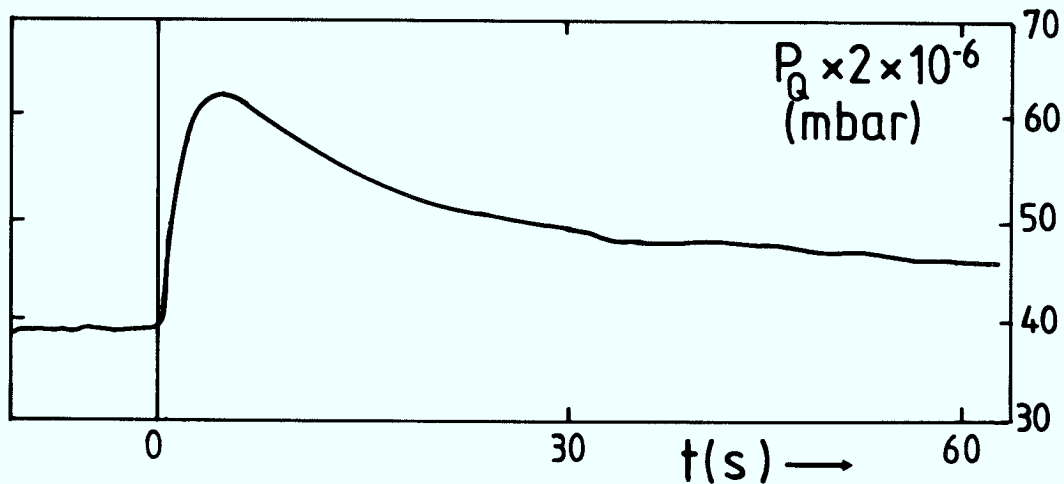


Abb.8.2 Erste Meßkurve, die die Pumpwirkung des Liners im Tokamak TEXTOR zeigt (nach der Abschaltung einer ECR-Entladung). Aufgetragen ist die Druckänderung im Quadrupol-Massenanalysator P_Q (mbar) als Funktion der Zeit t (s). Der Arbeitsdruck im TEXTOR-Gefäß betrug $P_T \approx 2 \times 10^{-5}$ mbar, der im Massenanalysator war $P_Q = 3.8 \times 10^{-6}$ mbar, die Linertemperatur $T_L = 250^\circ\text{C}$.

Die Druckänderung wurde nach dem Abschalten einer 30-minütigen ECR-Entladung beobachtet. Zuvor hatte die ECR-Entladung die ganze Nacht hindurch gebrannt und war für etwa 10 min abgeschaltet worden. Die in einer solchen Entladung entstehenden Wasserstoffatome und -ionen verlassen die Resonanzzone und erreichen den umgebenden Liner. Zur Zeit der Abschaltung befand sich die Resonanzzone in einer von oben nach unten verlaufenden Ebene in der Mitte des Torus. Die auf den Liner treffende Flußdichte ist möglicherweise nicht homogen, kann jedoch hinsichtlich dieser Ebene zumindest als symmetrisch verteilt angenommen werden. Es er-

schien uns daher gerechtfertigt, in diesem ersten Versuch mit einer mittleren Flußdichte $\alpha_a \phi_a$ zu rechnen.

Das plötzliche Abschalten der Entladung zur Zeit $t = 0$, d.h. der in die Wand gepumpten Flußdichte $\alpha_a \phi_a$, bewirkte im Analysator für einige Sekunden einen Druckanstieg um maximal $\Delta P \approx 2.4 \times 10^{-6}$ mbar infolge des noch vorhandenen Rückstroms ϕ_r aus der Wand. Dies sind 37% vom Gasdruck im Analysator. Der anschließende Abfall wegen der zunehmenden Entleerung der Wand erfolgte mit einer Halbwertszeit von etwa 23 s. In der Abb.8.2 ist der beobachtete Verlauf bis etwa 60 s wiedergegeben.

Dieser Verlauf wurde zunächst mit der Gl.(8.1) in den Druckverlauf im TEXTOR-Gefäß umgerechnet. Dieser wurde dann gemäß Gl.(2.13) und mit Hilfe des Rechenprogramms PERI mit dem theoretischen Verlauf verglichen. Als charakteristische Pumpzeit des TEXTOR-Vakuumsystems wurde dazu $\tau_p = V_T / S_{p,T} \approx 3$ s eingesetzt. Das Ergebnis zeigt Abb.8.3. Aufgetragen ist der für das Vakuum-Gefäß von TEXTOR nach Gl.(8.1) berechnete Druckverlauf (durchgezogene Linie) gegen die Zeit t in s. Man sieht, daß die für TEXTOR berechneten Drucke etwa um den Drosselfaktor 20 größer sind als die im Quadrupol. An diesen Verlauf wurde die theoretische Kurve (Punkte) angepaßt.

Beide Kurven sind im Maximum auf gleiche Höhe normiert. Durch Variation der charakteristischen Zeit τ_L (Langmuir-Zeit) wurde die am besten angepaßte Kurve gefunden. Als charakteristische Zeit ergab sich dabei $\tau_L = 0.33$ s. Abweichungen von mehr als 20% können bei dieser Methode deutlich erkannt werden.

Die Bestimmung der Flußdichte aus dem anfänglichen Druckanstieg gemäß der Gl.(2.12b) war nicht möglich, da die Druckänderung nicht direkt im Vakuumgefäß von TEXTOR beobachtet worden war. Ihr mittlerer Wert $\alpha_a \phi_a$ wurde zunächst mit ca. 10^{15} Atome/cm²s angegeben. Zieht man jedoch einen anderen Bereich der Kurve, wie z.B. das Maximum, mit zur Auswertung heran, so läßt die Flußdichte mit $\alpha_a \phi_a = 4.6 \times 10^{15}$ Atome/cm²s selbstkonsistent bestimmen.

Mit diesem Wert ergibt sich

$$R_c = 1.5 \times 10^{15} \quad (\text{Atome/cm}^2).$$

Die Unsicherheit bei dieser Bestimmung dürfte jedoch noch etwa $\pm 50\%$ betragen.

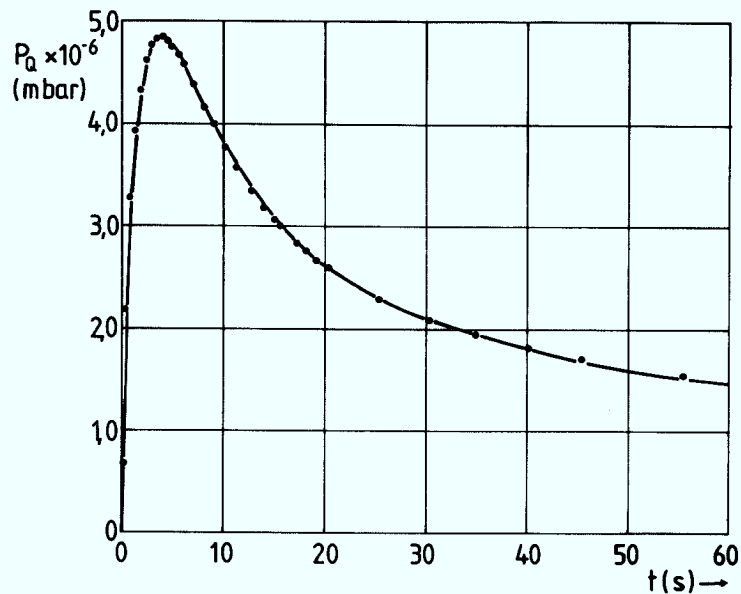


Abb. 8.3 Der aus der Meßkurve (Abb. 8.2) für das Vakuum-Gefäß von TEXTOR berechnete Druckverlauf (durchgezogene Linie) als Funktion der Zeit t (s). Die Punkte entsprechen dem berechneten Verlauf. Durch Anpassung ergibt sich der Wert für die Recyclingkonstante R_c .

8.3 LANGZEITENTWICKLUNG UND TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER RECYCLINGKONSTANTEN DES TEXTOR-LINERS

Die Bestimmung der Recyclingkonstanten R_c am TEXTOR-Liner wurde in der darauf folgenden Zeit bei unterschiedlichen Wandtemperaturen systematisch wiederholt [Winter84-2]. Dabei wurde im Mittel der Wert $R_c \approx 2 \times 10^{15}$ Atome/cm² gefunden, wenn zuvor der Liner vorbehandelt worden war. Zur Konditionierung wurde meist eine RG-Entladung, in einigen Fällen aber auch eine ECR-Entladung in Wasserstoff benutzt.

Es zeigte sich, daß die Recyclingkonstante nur wenig von der Temperatur abhängt. Die Entwicklung über einen größeren Zeitraum zeigt Abb.8.4. Der erste Meßpunkt (25.6.82) gehört zu einer Beobachtung in der jungfräulichen Maschine; bis zum 18.7.83 (letzter Meßpunkt in der Abbildung) hatten etwa 5000 Tokamak-Entladungen stattgefunden. Trotzdem bleibt die Streuung der einzelnen Beobachtungen geringer als eine Größenordnung.

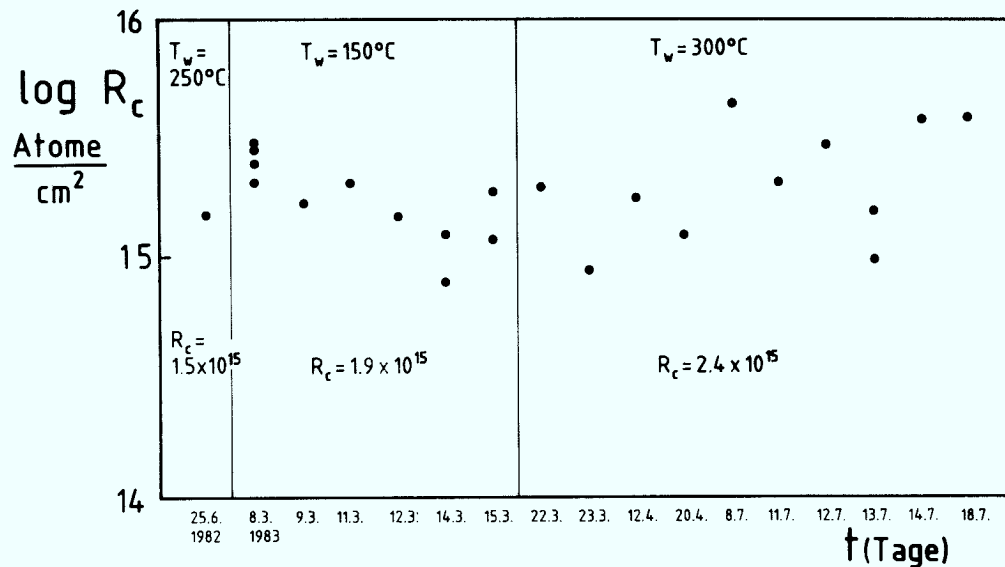


Abb.8.4 Langzeitentwicklung (von 25.6.1982 bis 18.7.1983) der Recyclingkonstanten R_c im Tokamak TEXTOR bei verschiedenen Linertemperaturen /Winter84-2/. Für die Temperaturen $T_L=150$ und 300°C sind die entsprechenden Mittelwerte für die Konstante angegeben.

Offensichtlich bringt die Art und Weise der Konditionierung den Liner immer wieder in den gleichen Zustand, unabhängig davon, ob er zuvor durch Luft kontaminiert oder der Tokamak betrieben worden war. Der Einfluß der Wandtemperatur, falls er überhaupt vorhanden ist, ist nicht signifikant /Winter84-2/. Die gemittelten Werte aus der Abb.8.4 sind in Abb.8.5 zusammen mit den in Tab.6.2 angegebenen Werten für Inconel 600 (durchgezogene Linie) und früheren Meßergebnissen an rostfreien Stahl SS 1.4301

(AISI 304) (gestrichelte Linie) /Waelbroeck81/ in Arrhenius- Darstellung eingetragen. Für alle drei Materialien hängt die Recyclingkonstante nur wenig von der Temperatur ab. Dies bedeutet, daß die beiden thermisch aktivierten Prozesse - Diffusion der Atome im Volumen und die Freisetzung der Moleküle aus dem Material in die Gasphase - annähernd gleich Aktivierungsenergie haben. Diese Beobachtung stärkt die Vorstellung, daß bei der Freisetzung eines Moleküls der "Diffusionsschritt" eines Atoms auf die Oberfläche die Aktivierungsenergie wesentlich mitbestimmt.

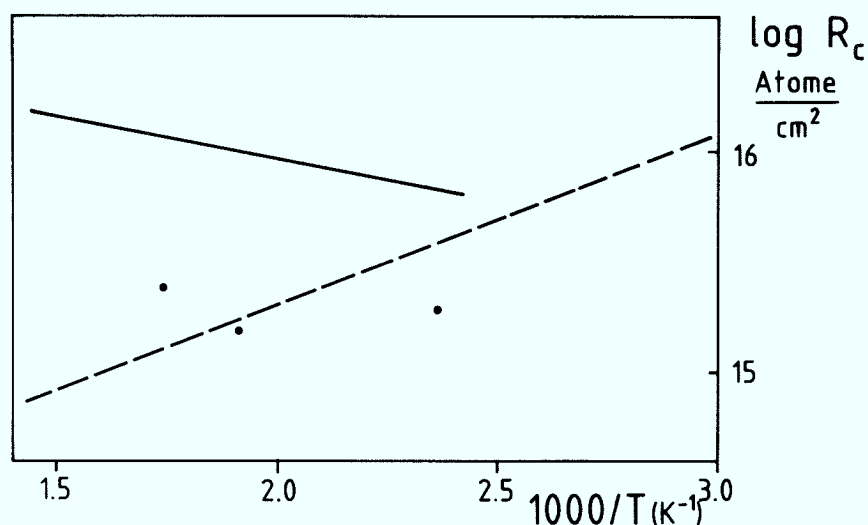


Abb.8.5 Arrhenius-Darstellung für die Recyclingkonstante R_c mit den aus der Tab.6.2 berechneter Beziehung (durchgezogene Linie), aus der Abb.8.4 gemittelten Werten (Punkte) und aus /Waelbroeck81/ angegebener Beziehung für rostfreien Stahl SS 1.4301 (gestrichelte Linie).

Obwohl die Umstände, unter denen die Ergebnisse für die drei Materialien gewonnen wurden, unterschiedlich waren, läßt sich eine Materialabhängigkeit nicht ausschließen. Die Ergebnisse für Inconel 600 und 625 weichen um etwa eine Größenordnung voneinander ab, die für Edelstahl weisen eine etwas höhere Aktivierungsenergie auf. Eine Zusammenstellung und Vergleich aller bisher berechneten, sowohl in Laborexperimenten gemessenen als auch in Tokamakmaschine gewonnenen Werte für die Recyclingkonstante R_c gibt Abb.5 in /Winter84-2/. Die Werte überstreichen den Bereich zwischen 1×10^{14} und 9×10^{15} Atome/cm².

9.0 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Ziel der Arbeit war die Bestimmung von Materialkonstanten für Inconel 600, die den aus der Wechselwirkung zwischen Wasserstoff in der Gasphase und in metallischen Wänden resultierenden Austauschprozeß charakterisieren. Das Studium solcher Austauschvorgänge ist für die gegenwärtigen Tokamaks und künftigen Fusionsmaschinen von Bedeutung, weil während einer Entladung der Wasserstoff aus dem Plasma mehrfach die innere Metallwand erreicht und von ihr reemittiert wird. Inconel 600 ist ein typischer Vertreter der als Wandmaterial häufig benutzten Ni-Basis-Legierungen.

Die den Austausch phänomenologisch beschreibenden Konstanten sind im Rahmen eines Permeationsmodells als Eintritts- und Austrittsratenkonstanten $2\sigma k_s$ bzw. $2\sigma k_r$ definiert. Das Verhalten des Wasserstoffs im Volumen wird beschrieben durch die Diffusionskonstante D und die Löslichkeit K_s . Neben der Bestimmung dieser Konstanten war es daher ein weiteres Ziel dieser Arbeit, die Gültigkeit des Permeationsmodells auch für Inconel 600 nachzuweisen.

Um diese Ziele zu erreichen, wurden Laborexperimente durchgeführt. Der größte Teil der Experimente bestand in der Beobachtung des stationären und instationären Permeationsflusses von Wasserstoff (H_2 und D_2) durch eine aus Inconel 600 bestehende Membran. Da eine solche Membran hinsichtlich ihrer Oberflächeneigenschaften unsymmetrisch sein kann, wurde versucht, die Unsymmetrie zu bestimmen und sie im Rahmen eines für diesen Fall erweiterten Modells zu verstehen. Zu diesem Zwecke bot die Meßapparatur die Möglichkeit, die Richtung der Permeation in einfacher Weise umzukehren. Ein weiterer Teil der Experimente war die Beobachtung der Wasserstofffreisetzung auf der Primärseite der Membran bei einer Beaufschlagung mit atomarem Wasserstoff. Dies läßt die Bestimmung der Recyclingkonstanten $R_c = D/2\sigma k_r$ zu. Die Methode läßt sich auch in einem Tokamak ausführen und wurde erstmalig in TEXTOR angewandt.

Wichtigste Voraussetzung für die zum Teil lang dauernden Versuche war eine definierte Vorbehandlung der inneren metallischen Oberflächen der Permeationsapparatur, um die Vergleichbarkeit und die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse sicherzustellen. Hierzu wurden die Oberflächen im Permeationsbereich bei höheren Temperaturen ($\approx 400^\circ\text{C}$) mit atomarem Wasserstoff beaufschlagt und die oberflächennahen Verunreinigungen, wie Kohlenstoff und Sauerstoff, in Form von Wasser, Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxiden entfernt. Die übrige Apparatur wurde bei einer Temperatur von $T=200^\circ\text{C}$ ausgeheizt und mit molekularem Wasserstoff gespült. Auf diese Weise wurden die Partialdrucke der Verunreinigungen soweit erniedrigt, daß z.B. der Wasserpartialdruck während eines Permeationsexperimentes unter z.B. 10^{-11} mbar lag, und die Wasserstoffpermeation nur noch unwesentlich beeinflußt wurde.

Im Temperaturbereich $150-400^\circ\text{C}$ für Wasserstoff, $300-400^\circ\text{C}$ für Deuterium wurden folgende Konstanten bestimmt:

Größe	Einheiten	H2	D2
DK_s	Atome/cm s mbar ^{1/2}	$1.9 \times 10^{16} \exp(-13.4/RT)$	$1.3 \times 10^{16} \exp(-13.4/RT)$
D	cm ² /s	$1.7 \times 10^{-2} \exp(-12.1/RT)$	$1.4 \times 10^{-2} \exp(-12.1/RT)$
$(2\sigma k_s)$	Atome/cm ² s mbar	$4.0 \times 10^{17} \exp(-12.9/RT)$	$2.3 \times 10^{17} \exp(-12.9/RT)$

Hieraus ergaben sich durch Kombination dieser Terme die Größen

Größe	Einheiten	H2	D2
K_s	Atome/cm ³ mbar ^{1/2}	$1.1 \times 10^{18} \exp(-1.3/RT)$	$9.6 \times 10^{17} \exp(-1.3/RT)$
$(2\sigma k_r)$	cm ⁴ /Atome s	$3.3 \times 10^{19} \exp(-10.3/RT)$	$2.5 \times 10^{19} \exp(-10.3/RT)$
$D/(2\sigma k_r)$	Atome/cm ²	$5.2 \times 10^{16} \exp(-1.8/RT)$	$5.5 \times 10^{16} \exp(-1.8/RT)$

Obwohl die systematischen Fehler bei den gemessenen Größen zum Teil hoch sind (Beispiel $2\sigma k_s$: $\approx 20\%$, D: 10%) und damit den Vorfaktor beeinflussen, bleiben die statistischen Unsicherheiten und damit der Fehler in den Aktivierungsenergien in der Regel unter 10%. Die zahlreichen Einzelmessungen

von $2\sigma_k$ bei verschiedenen Temperaturen der Membran und mit verschiedenen Methoden sind mit den obigen Beziehungen gut verträglich. K_s wurde nicht getrennt bestimmt.

Die unterschiedlichen Ergebnisse bei den Messungen mit verschiedenen Wasserstoffisotopen zeigen die Isotopenabhängigkeit der Konstanten. Die beobachtete Permeationskonstante DK_s für Deuterium liegt um einen Faktor 1.45 niedriger als die für H_2 . Dieser Faktor entspricht etwa der Wurzel aus dem Verhältnis der Massen der beiden Isotope (1.41). Ein etwas größerer Faktor (1.74) ergibt sich aus den Eintrittsratenkonstanten $2\sigma_k$ der beiden Isotope. Auch die Ergebnisse für die Diffusionskonstanten D deuten auf einen Isotopeneffekt hin. Hierbei ist der Faktor 1.26.

Die beobachteten Werte für die Permeationskonstante DK_s für einfachen Wasserstoff stimmen mit denen anderer Autoren /LeClaire83, Tanabe84/ überein, die diese an Inconel 600 gewonnen haben. Für die Diffusionskonstante D gibt es weniger Vergleichsmaterial. Die Übereinstimmung mit den Werten für einfachen Wasserstoff ist jedoch ebenfalls gut /Robertson77/; eine Ausnahme bildet lediglich die von Tanabe /Tanabe84/ angegebene niedrigere Aktivierungsenergie.

Die experimentellen Beobachtungen bestätigen das Permeationsmodell, indem sie das vorausgesagte Verhalten für die Permeationsflußdichte ϕ_p verifizieren. Insbesondere wurde der erwartete Übergang in der Proportionalität der stationären Permeationsflußdichte zu der Wurzel aus dem Moleküldruck P in eine lineare Abhängigkeit gefunden, wenn P kleiner als $\approx 10^{-2}$ mbar bei ($T_M = 400^\circ\text{C}$) wird. Das Zeitverhalten wurde ebenfalls bestätigt. Die gleichen Ergebnisse wurden früher schon an α -Fe, ST60 und SS 1.4321 erzielt. Die Bestätigung der Gültigkeit des Modells auch für Inconel 600 ermöglicht nunmehr rechnerisch Voraussagen des Recyclingverhaltens der ersten Wand in Tokamaks mit Inconel-Wänden.

Darüber hinaus wurden die für eine unsymmetrische Membran erwarteten Ergebnisse erstmalig bestätigt. Die Unsymmetrie beruhte in unserem Fall auf einer unterschiedlich starken Veränderung der Oberflächeneigenschaften

infolge einer Kontamination mit Wolfram. Sie kann aber auch ganz gezielt geändert werden, um z.B. die katalytische Wirkung einer mit Molekülen belegten Oberfläche auf die Permeation /Banno-Thesis/ oder die Permeation durch mehrschichtige Membranen /Metzger85,Schmayda84/ zu untersuchen.

Die Bestimmung der Eintrittsratenkonstanten $2\sigma k_s$ bzw. der Freisetzungsratenkonstanten $2\sigma k_r$ ergab, daß sie nach der Kontamination um etwa einen Faktor 10 erhöht waren. Die getrennte Bestimmung der Konstanten $(2\sigma k_r)_1$ und $(2\sigma k_r)_2$ aus der Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der Permeationsflußdichte unter molekularer Beaufschlagung ergab für den Unsymmetriefaktor $b=(2\sigma k_r)_1/(2\sigma k_r)_2$ den Wert von 2.2.

Die Ergebnisse aus den in beiden Richtungen durchgeführten Permeationsmessungen dienten im wesentlichen dazu, den Grad der Unsymmetrie festzustellen und im Rahmen der erweiterten theoretischen Beschreibung zu verstehen. Sie zeigen aber auch wie deutlich eine Kontamination der mit mehr als 40% W bedeckten Oberflächen (siehe Kap.7.1), die Freisetzungseigenschaften verändern kann. Dies ist insbesondere für das Recyclingverhalten von Tokamakwänden von Bedeutung, wenn diese metallisch blank sind.

Zur Kalibrierung der in die Membran eindringenden Flußdichte unter atomarer Beaufschlagung wurde die zeitliche Änderung des Moleküldrucks beim Aktivieren der Wolfram-Filamente benutzt, die durch den Wandpumpeffekt hervorgerufen wird. Die Auswertung des Zeitverlaufs erlaubt aber auch die Bestimmung der Recyclingkonstanten $R_c = D/2\sigma k_r$. Die Methode eignet sich besonders für Systeme mit dicken Wänden (langen Permeationszeiten), d.h. insbesondere für die in situ-Beobachtung in einem Tokamak. Dies wurde erstmalig im Tokamak TEXTOR durchgeführt. Beobachtungen über mehrere Monate ergaben $R_c \approx 2 \times 10^{15}$ Atome/cm², wenn der innen liegende Liner (Inconel 625) durch eine RG-Entladung in Wasserstoff konditioniert war. Dieser Wert für einfachen Wasserstoff stimmt gut mit dem an Inconel 600 berechneten überein. Wie schon früher an Edelstahl /Winter84/ beobachtet worden war und sich an den hier vorgelegten Daten für Inconel 600 ableiten läßt, ist eine Temperaturabhängigkeit nicht eindeutig festzustellen. Dies bedeutet, daß die Aktivierungsenergie für die Diffusion der Atome im Volumen und die Freisetzung der Moleküle aus dem

Metall annähernd gleich sind. Diese Beobachtung stützt die Vorstellung /Waelbroeck84/, daß der "Diffusionsschritt" eines Atoms an die Oberfläche mit der Freisetzung eines Moleküls stark korreliert ist. Untersuchungen hierzu werden zur Zeit durchgeführt /Banno-Thesis/.

LITERATURVERZEICHNIS

- /Alefeld78/ G.Alefeld, J.Völkl (Hrg.)
Hydrogen in Metals I,II
Springer Verlag, Berlin, 1978
- /Ali-Khan78-1/ I.Ali-Khan, K.J.Dietz, F.Waelbroeck, P.Wienhold
J. Nucl. Mat. **76-77** (1978) 337
- /Ali-Khan78-2/ I.Ali-Khan, K.J.Dietz, F.Waelbroeck, P.Wienhold
J. Nucl. Mat. **74** (1978) 132
- /Ali-Khan79/ I.Ali-Khan, K.J.Dietz, F.Waelbroeck, P.Wienhold
Jül-1597, Oktober 1979
- /Banno83/ T.Banno, J.Winter, E.Rota, P.Wienhold, F.Waelbroeck
Interner Bericht, KFA-IPP-IB-3/83
- /Banno-thesis/ T.Banno
in Vorbereitung
- /Barrer39/ R.M.Barrer
Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 628
- /Bennett57/ H.J.Bennett, F.C.Tompkins
Trans. Faraday Soc. **53** (1957) 185
- /Chem.Anal./ Zentralinstitut für chemische Analyse
Kernforschungsanlage-Jülich
- /Crank56/ J.Crank
The Mathematics of Diffusion,
Oxford at the Clarendon Press 1956
- /Dietz77/ K.J.Dietz, F.Waelbroeck
Proc. Intern. Symp. on Plasma Wall Interaction,
Jülich 1976, **EUR-5782e** (1977) 445
- /Dietz83/ K.J.Dietz, P.Wienhold
persönliche Mitteilung
- /Dresler72/ W.Dresler, M.G.Frohberg
Jül-Conf-6 (Vol II) März 1972, S. 516
- /Dushman49/ S.Dushman
Scientific Foundation of Vacuum Technique,
John Wiley and Sons Inc., New York 1949, S. 58

- /Dylla80-1/ H.F.Dylla
J. Nucl. Mat. **93-94** (1980) 61
- /Dylla80-2/ H.F.Dylla, A.Cohen, S.M.Rossnagel, G.M.McCracken,
Ph.Staib
J. Vacuum Sci. Technol. **17** (1980) 286
- /Dylla84/ H.F.Dylla, J.L.Cecchi, R.I.Knize
J. Nucl. Mat. **121** (1984) 243
- /Fick1855/ A.Fick
Ann. Phys. Lpz **170** (1855) 59
- /Gould69/ R.K.Gould
PhD-Thesis, University of Wisconsin, 1969
- /Hickmott60/ T.W.Hickmott
J. Chem. Phys. **32** (1960) 810
- /Ishii83/ S.Ishii, K.Okazaki, Y.Sakamoto, K.Yano
Jap. J. Appl. Phys. **22** (1983) L403
- /Kamke61/ E.Kamke
Differentialgleichungen - Lösungsmethoden und Lö-
sungen,
Leipzig 1961, S. 21 bzw. 296
- /Kehr75/ K.W.Kehr
Jül-1211, Juni 1975
- /Kirschner76/ J.Kirschner, K.J.Dietz, F.Waelbroeck
9th Symp. Fusion Technology
Pergamon Press 1976, EUR-5602, S. 65
- /Langley84/ R.A.Langley, H.C.Howe
J. Nucl. Mat. **121** (1984) 237
- /Langmuir12/ I.Langmuir
J. Am. Chem. Soc. **34** (1912) 1310
- /LeClaire83/ A.D.LeClaire
AERE-R 10846 (1983)
- /Leibfried60/ G.Leibfried, W.Ludwig
Zeitschrift für Physik **160** (1960) 80
- /Livshits77/ A.I.Livshits
Sov. Techn. Phys. Lett. **3** (1977) 236
- /Livshits78/ A.I.Livshits, M.E.Notkin, S.V.Yaklovlev
Sov. Techn. Phys. Lett. **4** (1978) 192

/Metzger85/	R.Metzger Ingenieur-Arbeit, Fachhochschule Jülich, 1985
/Perkins78/	H.Perkins, T.Noda J. Nucl. Mat. 71 (1978) 346
/Pressouyre79/	G.M.Pressouyre, I.M.Bernstein Acta Metall. 27 (1979) 89
/Pöpperling79/	R.Pöpperling, W.Schwenk Werkstoffe und Korrosion 30 (1979) 603
/Rye77/	R.R.Rye Surface Sci. 69 (1977) 653
/Richardson04/	O.W.Richardson Phil. Mag. 7 (1904) 266
/Riecke78-1/	E.Ricke Werkstoffe und Korrosion 29 (1978) 106
/Riecke78-2/	E.Riecke Arch. Eisenhüttenwes. 49 (1978) 509
/Riecke84/	E.Riecke, K.Bohnenkamp Z. Metallkde 75 (1984) 76
/Robertson77/	W.M.Robertson Met. Trans. A, 8A November 1977, S. 1709
/Rota80/	E.Rota Tesi di Laurea, Universita' di Torino, A.A. 1979-1980
/Sakamoto82/	Y.Sakamoto, S.Ishii, K.Yano, K.Okazaki, Y.Ishibe, H.Oyama, N.Noda, K.Kawahata, Y.Kawasumi, S.Tarahashi Proceedings of the 12th SOFT, Fusion Technology, Jülich 1982, S. 347
/Schober73/	T.Schober, M.A.Pick, H.Wenzl Phys. Stat. Sol. (a) 18 (1973) 80
/Schober75/	T.Schober Jül-1160-FF , Januar 1975
/Schober76/	T.Schober, U.Linke Metallography 9 (1976) 309
/Seggern80/	J.v.Seggern, K.G.Tschersich J. Nucl. Mat. 93-94 (1980) 806
/Sieverts10/	A.Sieverts Z. Elektrochem. Leipzig 16 (1910) 707

- /Schmayda84/ W.T.Schmayda, F.Waelbroeck, J.Winter, P.Wienhold,
T.Banno, N.P.Kherani
in Fus. Techn. zu veröffentlichen
- /Tanabe84/ T.Tanabe, Y.Yamanishi, K.Sawada, S.Imoto
J. Nucl. Mat. **122-123** (1984) 1568
- /Tison83/ P.Tison
Theses, Universite "Pierre Marie Curie", Paris 1983
- /Völk174/ J.Völk1, G.Alefeld
Diffusion in Solids, Recent Developments
Academic Press, New York, 1974
- /Völk176/ J.Völk1, G.Alefeld
Nuovo Cimento **33B** (1976) 190
- /Waelbroeck79/ F.Waelbroeck, I.Ali-Khan, K.J.Dietz, P.Wienhold
J. Nucl. Mat. **85-86** (1979) 345
- /Waelbroeck80/ F.Waelbroeck, K.J.Dietz, P.Wienhold, J.Winter,
I.Ali-Khan, H.Mertens, E.Rota
J. Nucl. Mat. **93-94** (1980) 839
- /Waelbroeck81/ F.Waelbroeck, J.Winter, P.Wienhold
J. Nucl. Mat. **103-104** (1981) 471
- /Waelbroeck82/ F.Waelbroeck, P.Wienhold, J.Winter
J. Nucl. Mat. **111-112** (1982) 185
- /Waelbroeck84/ F.Waelbroeck
Jül-1966, Dezember 1984
- /Wang36/ J.S.Wang
Proc. Camb. Phil. Soc. **32** (1936) 657
- /Wenzl78/ H.Wenzl, J.-M.Welter
Current Topics in Mat. Sci. **1** (1978) 603
- /Wienhold83/ P.Wienhold, M.Profant, F.Waelbroeck, J.Winter
Jül-1825, Januar 1983
- /Wienhold85/ P.Wienhold, E.Rota, F.Waelbroeck, J.Winter
in Druck
- /Wilson81/ K.L.Wilson
J. Nucl. Mat. **103-104** (1981) 453
- /Winter80/ J.Winter, F.Waelbroeck, B.Brandt, K.J.Dietz,
I.Ali-Khan, P.Wienhold
J. Nucl. Mat. **93-94** (1980) 812

- /Winter82/ J.Winter, F.Waelbroeck, P.Wienhold
 Proceedings of the 12th SOFT, Fusion Technology,
 Jülich 1982
- /Winter84-1/ J.Winter, F.Waelbroeck, P.Wienhold, H.G.Esser,
 L.Köner, T.Banno, E.Rota
 J. Nucl. Mat. **122-123** (1984) 1187
- /Winter84-2/ J.Winter, F.Waelbroeck, P.Wienhold, E.Rota, T.Banno
 J. Vac. Sci. Technol. **A2(2)** (1984) 679
- /Yamanishi83/ Y.Yamanishi, T.Tanabe, S.Imoto
 Trans. Jap. Inst. of Met. **24,1** (1983) 49

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Plasmaphysik der Kernforschungsanlage Jülich angefertigt.

Mein Dank gilt Herrn Prof.Dr. F.Waelbroeck, der diese Arbeit angeregt, gefördert und ermöglicht hat.

Herrn Prof. Dr. J.Uhlenbusch danke ich für die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. P.Wienhold für seine wertvolle und geduldige Betreuung, und Herrn Dr. J.Winter für die hilfreichen Hinweise und Diskussionen.

Herrn H.Korr danke ich besonders für die umfangreiche Mithilfe bei der technischen Durchführung der Messungen, den Herren L.Grobusch und G.Bergmann und allen Mitglieder der Gruppe für ihre, auch menschliche, Unterstützung. Dem TEXTOR-Team danke ich ebenfalls.

Fr. K.Biermann und Frl. S.Dreßen gilt mein Dank für die geduldige Vorbereitung der Bilder, und Fr. P.Börner ein besonderer Dank für die Unterstützung in Programmierfragen und in der technischen Vorbereitung und Fertigstellung der schriftlichen Arbeit.

Allen anderen Mitarbeitern des Instituts, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen.

